BAND 123 AUGUST/SEPTEMBER 1951 HEFT 2/3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
OCT 22 '51

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN
F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Programm der 15. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft 65

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn
Müller, F. H., Die Physik der Hochpolymeren und die allgemeine physikalische Grundlagenforschung (mit 4 Abb.) 66

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin Dahlem
Ueberreiter, K. und H.-J. Orthmann, Die Viskosität glasigen Selens von 0° — 100° C (mit 3 Abb.) 84

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem
Ueberreiter, K. und S. Nens, Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren (Teil I: Distyrol und ein hochpolymeres Styrol) (mit 3 Abb.) 92

Aus dem Indischen Institut für Zuckertechnologie, Kanpur, Indien
Saraswat, H. C. und Ajit Singh, Die Kinetik der Bildung von Adsorptionsfilmen aus Thymolblau (mit 3 Abb.) 100

Aus dem Institut für Ernährungsforschung Potsdam-Rehbrücke
Ulmann, M. (Berlin-Dahlem), Über Zustandsänderungen in verdünnten Stärkelösungen (1. Mitt.: Chromatographische Untersuchungen) (mit 2 Abb.) 105

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Vorstand Prof. Dr. G. F. Hüttig)
Schreiner, H., Über den Einfluß der Schüttart von festen gepulverten Adsorbentien auf die Gasadsorption (mit 5 Abb.) 113

Aus der Anorganischen Abteilung d. Farbenfabriken Bayer, Leverkusen
Brinkmann, G., Katalytische Wirkungen von Aktivkohle 116

Aus dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb, und dem Laboratorium des Aluminiumwerkes Lozovac-Šibenik, Jugoslavien
Herrmann, E., S. Maričić und I. Dvornik, Über das Fließverhalten des dispersen Systems Rotschlamm in Natriumaluminatlösung als Hilfsmittel der Kennzeichnung seiner Zustandseigenschaften (mit 7 Abb.) 129

Patentberichte
Waeser, B. (Elmshorn bei Hamburg), Zentrifugieren 140

Tagungsberichte
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, u. Worcester Polytechnic Instit. Worcester, Mass.
Hauser, E. A., 25. Kolloid-Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft . 145

Bücherbesprechungen 149
Referate 153
Autorenregister 178
Sachregister 187

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 123 | August/September 1951 | Heft 2/3

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft e. V. lädt hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur diesjährigen Hauptversammlung

15. wissenschaftlichen Arbeitstagung

(2. Arbeitstagung seit Wiedergründung der Gesellschaft) in Köln am 29./30. September 1951

Die Tagung findet unmittelbar im Anschluß an die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker statt.

E. A. Hauser *(Massachusetts Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Cambridge-USA, Worcester Polytechnic Institute, Worcester-USA)* Kolloidik (Ihre Bedeutung als selbständige Wissenschaft und für die Industrie).

M. Samec *(Slovenische Akademie der Kunst und Wissenschaften, Chemisches Laboratorium, Ljubljana)* Die Stärkeforschung — in Rückblick und Ausblick.

R. Wintgen *(Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln)* Zum Wachstum kolloider Keime.

Hauptvorträge (in alphabetischer Reihenfolge):

H. L. Booij *(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijksuniversiteit, Leiden)* Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen.

A. Buzágh *(Institut für Kolloidtechnologie der Universität Budapest)* Über den Zusammenhang zwischen Adhäsion und Stabilität disperser Systeme.

J. Chedin *(Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, Paris)* Quelques aspects de la nitration des fibres cellulosiques. Accessibilité des agents nitrants dans la texture fibreuse.

D. G. Dervichian *(Institut Pasteur, Paris)* Propriétés mécaniques des couches superficielles de protéines.

H. Deuel *(Agrikulturchemisches Institut der E. T. H. Zürich)* Organische Derivate von Tonmineralien.

A. Dobry *(Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)* Über den elektroviskosen Effekt.

W. Graßmann *(Forschungsstelle für Eiweiss und Leder in der Max-Plank-Gesellschaft, Regensburg)* Elektrophorese und Chromatographie als Hilfsmittel zur Erforschung hochmolekularer Stoffe.

U. Hofmann *(Chemisches Institut der Hochschule Regensburg)* Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie.

G. F. Hüttig *(Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz)* Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd.

M. Joly *(Institut Pasteur, Paris)* Viscosité non-newtonienne dans les couches monomonéculaires.

M. Karsulin *(Institut für Physikalische Chemie der Universität Zagreb)* Struktur und Synthese der Halloysite.

E. Matijević *Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zagreb)* Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Kolloide. Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in stat. nasc.

J. N. Mukherjee *(Central Building Research Institute, Roorkee, Indien)* Some Aspects of the Electro-Chemistry of Clays.

G. W. Scott-Blair *(The National Institute für Research in Dairying, University of Reading, England)* Physical properties of materials in the Colloidal state.

G. Scheibe *(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München)* Die Verwendung der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet zur Konstitutionsaufklärung hochpolymerer Verbindungen.

G. Schmid *(Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart)* Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall.

J. H. Schulman *(Dept. of Colloid Science, The University, Cambridge, England)* Selective Flotation of metals and minerals.

L. Ubbelohde *(Düsseldorf)* Statische Tragfähigkeit absorbierter Filme und deren Messung.

Kurzvorträge (in alphabetischer Reihenfolge):

A. von Antropoff *(Ebstorf Krs. Uelzen)* Über die Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken.

J. L. von Eichborn *(Forschungsstelle für Feuerlöschtechnik der Technischen Hochschule, Karlsruhe)* Hysteretisches Benetzungsgleichgewicht Luft/Wasser-Metall unter Berücksichtigung des Wasserdampfes.

H. Erbring *(Wissenschaftliche Abteilung D. Madaus & Co., Köln)* Die papierchromatographische Methode als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzenchemischer Inhaltsstoffe

R. Hosemann *(AEG-Röntgenlaboratorium, Berlin)* Bestimmung der statistischen Strukturparameter in kolloiden und hochmolekularen Stoffen.

W. Kast *(Krefeld)* Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Zellulose-Gele durch „vollständige" röntgenographische Orientierungsmessungen.

W. Lautsch *(Institut für Organische Chemie, Berlin-Dahlem)* Über organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide, ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten.

F. H. Müller *(Pysikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg)* Weitere Versuche zur Kaltverstreckung (mit kurzem Film)

D. Peters *(Tropeninstitut, Hamburg)* Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung von löslichen Proteinen.

J. Reitstötter und Mitarbeiter *(Hauptlaboratorium der Schering A.-G., ehem. Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft Berlin-Dahlem)* Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig.

H. Specker *(Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster)* Über den elastisch-plastischen Schwefel.

J. Stauff *(Physikal.-chem. Univ.-Inst. Frankfurt/M.)* Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide.

H. Thiele *(Hygienisches Institut der Universität Kiel)* Gestaltsänderung der Seifenmizelle.

Die endgültige Reihenfolge der Vorträge, Tagungslokal und weitere Einzelheiten werden den angemeldeten Teilnehmern bekanntgegeben.

Köln-Brück, Wiehlerstr. 7 — *KOLLOID-GESELLSCHAFT E.V.: H. Erbring*

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Physik der Hochpolymeren und die allgemeine physikalische Grundlagenforschung*)

Von F. H. Müller

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 9. August 1951)

I. Einleitung

Bei dem Wort „Hochpolymere" denken wir zunächst an Materialien wie Gummi, Leder, Holz, Fasern, Zelluloid, Leim, an die verschiedenen Kunststoffe. Diese Substanzen interessieren noch heute den Physiker hauptsächlich nur deshalb, weil sie zahlreiche apparative Möglichkeiten eröffnen und daher im Laboratorium gleichsam unentbehrlich sind. Man hat natürlich auch ihre physikalischen Konstanten näherungsweise bestimmt. Eine exakte Ermittlung ist meist nicht möglich, da die Werte von Probe zu Probe schwanken und überhaupt oft komplizierte Abhängigkeiten von den Meßbedingungen aufweisen. So gibt es nie einen Schmelzpunkt, sondern höchstens ein Erweichungsintervall. Die elastischen Moduln hängen stark von der Verformung ab, usw. Manche Eigenarten der Materialien lassen sich überhaupt kaum im Rahmen einer exakt definierten Größe fassen, z. B. die Plastizität.

Daher mag es scheinen, als ob die Physik der Hochpolymeren tatsächlich ein Gebiet darstellt, mit dem sich zwangläufig nur der technische Physiker und der Ingenieur im Rahmen der allgemeinen Materialkunde beschäftigen muß. Darüber hinaus werden sich noch die Entwicklungsstellen der Industrie im Hinblick auf neue Stoffe oder Verbesserung schon vorhandener mit diesem Gebiet befassen. Der Physiker im allgemeinen wird nur am Rande für sie Interesse zeigen, insoweit nämlich, als er im Rahmen der Struktur der Materie die besonders auffallenden Eigenarten, wie z. B. die Kautschukelastizität molekularphysikalisch zu deuten und zu verstehen sucht.

Man muß sich fragen, inwieweit diese Einstellung berechtigt ist. Gewiß sind die Schwierigkeiten bei der Beschäftigung mit diesen Substanzen oft groß. Manche ihrer Sonderheiten haben sogar ihre Ursache in dieser Undefiniertheit. Aber wir sollten nicht vergessen, daß die Natur allein mit ihrer Hilfe Organismen, Pflanzen und Tiere, aufzubauen imstande ist. Und die Funktionen dieser Organismen müssen letzten Endes ebenfalls auf den normalen physikalischen Gesetzen beruhen. So wird es nicht möglich sein, die Muskelkontraktion zu erklären, ohne daß man die Regeln, denen die Makromoleküle folgen, studiert hat. Abgesehen davon ist z. B. das Verhalten des Kautschuks ein Zustand, nicht flüssig, nicht fest, eine Art besonderer Aggregatzustand, der auch auf relativ allgemeiner Grundlage beruhen muß und der molekularphysikalisch erklärbar und definierbar sein muß. Darüber hinaus zeigt sich, daß eine solche physikalische Analyse nicht nur die heutigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Molekularstruktur einfach um ein Gebiet vermehrt, sondern daß außerdem daraus eine Reihe Anregungen und neue Gesichtspunkte für die schon durchforschten Gebiete folgt.

Notwendig ist allerdings, daß die Forschung auf dem Gebiete der Physik der Hochpolymeren — anders als bisher — von einem völlig allgemeinen und physikalischen Standpunkt aus betrieben wird. Man muß die Gesamtheit der makromolekularen Stoffe betrachten und man muß nicht einzelne Eigenschaften isoliert, sondern die Gesamtheit ihrer Eigenschaften diskutieren. Man betreibt heute eine Physik des Kautschuks, eine Physik der Zellulose etc. Es käme uns aber seltsam vor, würden wir von einer Physik der Benzolderivate, der Paraffine, der Alkalimetalle hören. Wir verstehen dagegen schon, daß man eine Physik des metallischen Zustandes behandelt, entsprechend einer Physik der Kautschukelastizität. Eine solche letztere ist nun tatsächlich vor kurzem erschienen (L. R. G. Treloar[1])).

*) Gedanken zu dem Thema „Physik der Hochpolymeren" der diesjährigen Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften in Karlsruhe.

[1]) Treloar, L. R. G., Physics of rubber elasticity (Oxford 1949).

Auch das Buch „Mechanical behavior of high polymers" von T. Alfrey, jr.[2]), ferner die Behandlung der Permeation und Diffusion von R. M. Barrer[3]), die statistische Thermodynamik der makromolekularen Lösungen von Miller[4]) gehören zu der Art von Schrifttum, das mehr in Richtung der hier befürworteten Behandlungsart des Gebietes der Physik der Hochpolymeren verfaßt ist. Und so muß man überhaupt feststellen, daß die physikalische Betrachtungsweise der hochpolymeren Probleme sich in der angloamerikanischen Literatur schon viel weitgehender durchgesetzt hat als z. B. in Deutschland[5]).

Es verbleibt aber noch die Aufgabe, die Physik der Hochpolymeren als Teilgebiet in die Molekularphysik endgültig und umfassend einzubauen. Die vorliegende Arbeit soll einige Gedanken zusammenfassen, auf welche Art dies von einem allgemeinen physikalischen Standpunkt aus erfolgen könnte.

II. Allgemeine Vorbetrachtungen

Die Erforschung hochpolymerer Substanzen erfolgte zunächst vonseiten des Chemikers her. Verarbeitungsprobleme des Naturkautschuks, die Erzeugung synthetischer Fasern und der Wunsch, auch Kautschuk wie vieles andere erfolgreich zu synthetisieren, waren der primäre Anstoß. Zahlreiche wichtige Einzelerkenntnisse wurden gesammelt. Eine der wichtigsten war die endgültige Sicherstellung der Existenz von Makromolekülen, der zunächst die Annahme von Kettenassoziaten entgegenstand. H. Staudinger[6]) ist wohl einer der bedeutendsten Pioniere auf diesem Gebiete der Makromoleküle, der den Aufbau der Substanzen von der chemischen Seite her aufklärte. Entsprechend diesem Weg in das ganze Gebiet versuchte man nun, ebenfalls ausgehend von der speziellen Konstitution, auch die verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu verstehen. Das Kautschukmolekül mit seinen stark ausgeprägten Beweglichkeiten führte zur kinetischen Kautschuktheorie (nach vielerlei Irrwegen), das steifere Zellulosemolekül mit seiner starken Kristallisationstendenz zur Deutung des mechanischen Verhaltens der Fasern: d. h. der spezielle Bau der kleinen Moleküle und ihre Verkettungsart zu den Makromolekülen dienten als Schlüssel zum Verständnis des Verhaltens der Hochpolymeren[7]). Primär wurde die Erforschung von seiten der Chemie und der Kolloidchemie getragen[8]).

Es ist also verständlich, daß der Physiker glaubte, ohne eingehende chemische Spezialkenntnisse zu diesem Gebiete nichts beitragen zu können, zumal die Substanzen meist wenig definiert und auch bei Herstellung der Meßproben schwer zu handhaben sind.

III. Die physikalische Methodik der Erforschung der Materie

Wir wollen hier einen völlig anderen Weg der Betrachtung einschlagen, einen Weg, der den Methoden der Physik entspricht und den historischen Gang der Dinge unberücksichtigt läßt.

Die Physik interessiert sich für die chemische Struktur einer Substanz zunächst überhaupt nicht. Ihr genügt, daß diese aus Einzelbausteinen, den Molekülen (oder manchmal auch Atomen) besteht. Wenn man die Moleküle weiter zerteilt (oder die Atome zerlegt), ändert sich die Natur der Substanz.

Diese kleinsten Partikel besitzen nun kinetische Energie. Kommen sie einander nahe genug, besitzen sie außerdem gegeneinander eine potentielle Energie. Sie ziehen sich gegenseitig an. Außerdem nehmen sie einen gewissen Raum ein. Bei tiefen Temperaturen, d. h. bei geringem Energieinhalt, besetzen sie meist regelmäßig verteilte Plätze im Raum, ein Gitter. Man hat den festen, kristallinen Zustand vorliegen. Mit steigender Temperatur werden die Schwingungen der Teilchen intensiver. Man gelangt schließlich zu einem Zustand, in dem die Partikeln

[2]) Alfrey, jr. T., Mechanical behavior of high polymers (New York 1948).

[3]) Barrer, R. M., Diffusion in solids (Cambridge 1941).

[4]) Miller, Theory of solutions of high polymers (Oxford 1948).

[5]) Der primäre Ausgangspunkt bei der Behandlung war bisher immer Entstehung und chemische Struktur: z. B. R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1943); K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie, 2. Aufl. (Leipzig 1950); Memmler, Hdb. der Kautschuktechnologie (Leipzig 1930); H. Staudinger, Makromolekulare Chemie (Berlin 1950); Scheiber, Natur- und Kunstharze (Leipzig 1943).

[6]) Staudinger, l. c. [5]) sowie Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1950).

[7]) Müller, F. H., Kolloid-Z. **108**, 66 (1944), Hochpolymere Assoziationstypen.

[8]) Man darf nicht vergessen, daß es in den Anfängen eine sehr undankbare Aufgabe war, sich überhaupt mit derartig „unexakten" Substanzen wie Kautschuk und deren „undefiniertem" Zustand näher zu beschäftigen.

zwar noch beieinanderbleiben, vermöge ihrer gegenseitigen Anziehung, aber keine Ordnung in größerem Maße (keine Fernordnung) mehr besitzen. Dies ist der flüssige Zustand. Und bei noch höherem Energieinhalt schwirren sie schließlich frei im Raum umher (Gas). Diese drei Aggregatzustände sind einer der grundlegenden Wesenszüge der Materie, die man betrachten muß, will man Physik der Materie treiben.

Von diesen Zuständen hat man für die Gase wohl als erstes ein detailliertes kinetisches Bild entwickelt, mit dem sich die Gesetzmäßigkeiten erklären lassen. Das Gasgesetz $pv = RT$ ergibt sich dabei schon, wenn man die Moleküle als dimensionslose Massepunkte betrachtet, die beim Stoß auf die Wände Impuls übertragen. Sie fliegen mit einer mittleren Geschwindigkeit umher, die mit der Temperatur wächst, nach dem Gesetz $mv^2/2 = 3/2kT$. Will man weitere Einzelheiten erklären, z. B. die Diffusion, allg. die Transportphänomene, dann muß man den Molekülen einen gewissen Raumbedarf zuschreiben. Man kommt zu dem Begriff der „mittleren freien Weglänge". Feinheiten bei der Wärmeleitung oder der Viskosität wiederum erfordern schließlich auch die Berücksichtigung der anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen (Sutherlandkonstante). Das Gesetz $pv = RT$ entspricht nur dem Idealfall. Die Erfahrung gibt Abweichungen, insb. bei tieferen Temperaturen und bei höheren Drucken Verflüssigung. Hier fand van der Waals eine zunächst ganz unspezifische Formulierung, indem er die Gasgleichung einfach durch zwei passende Konstanten erweiterte. Die eine berücksichtigt wieder, daß die Moleküle ein Eigenvolumen haben, die andere, daß sie Kräfte aufeinander ausüben. Mit der so erweiterten Zustandsgleichung läßt sich — wenigstens formal — der Übergang zur Flüssigkeit, der kritische Punkt etc. beschreiben. Wir wissen heute, daß damit nicht die Schwierigkeit überwunden ist, den scharfen Siedepunkt zu verstehen, hierzu sind wesentlich kompliziertere Betrachtungen notwendig (Born-Mayer[9]). Wir wissen auch, daß die van der Waals sche Gleichung keine exakte Beschreibung der Druck-Temp.-Volumen-Beziehung für alle Gase ist. Jedoch erfordert eine exaktere Fassung, daß man mehr Details über das einzelne Molekül in die Theorie hineinsteckt, Einzelheiten über die Gestalt und über die Form des molekularen Kraftfeldes. Es ist auch verständlich, daß diese Einzelheiten eine immer stärkere Rolle spielen müssen, je kondensierter der Zustand ist. Im flüssigen Zustand wird hierdurch die Naheordnung, die viele Eigenschaften maßgebend beeinflußt, im festen das schließlich sich einstellende Gitter bestimmt.

Es ist aber wesentlich, daß bei einer solchen Behandlung zunächst grundsätzlich die chemische Konstitution überhaupt nicht erscheint. Erst bei steigender Verfeinerung der Betrachtung wird es notwendig, immer feinere Züge des Molekülbaues zu berücksichtigen. Doch stets geschieht dies in einer möglichst allgemeinen Art. Die Einführung eines Eigenvolumens erfolgt zunächst als kugliger Raumbedarf, in 2. Näherung werden die Moleküle als Ellipsoide betrachtet etc. Bei der Wechselwirkung interessiert es erst bei weiterer Entwicklung des Bildes, ob es sich um Dipol-, Induktions- oder Dispersionskräfte handelt.

Was hier skizziert wurde, läßt sich ganz allgemein feststellen, hinsichtlich der thermodynamischen Funktionen, hinsichtlich des elektromagnetischen Verhaltens. Immer billigt man den Molekülen zunächst möglichst unspezifische Eigenschaften zu, ein Dipolmoment, eine Polarisierbarkeit, unter Umständen sogar nur einfach ihre Existenz. Erst wenn die Erfahrungen Abweichungen vom so errechneten Verhalten zeigen, geht man einen Schritt weiter, berücksichtigt etwa die Anisotropie der Polarisierbarkeit, die Veränderung des Dipolmomentes mit der Temperatur, die Partialmomente. So wird zuerst überhaupt nicht und erst nach und nach im Laufe der Spezialisierung die Kenntnis der chemischen Struktur der Moleküle verwendet. Es ist dabei typisch, daß insbesondere die Struktur der Flüssigkeiten die weitaus meisten Detailkenntnisse erfordert, und daß der flüssige Zustand in seiner Erforschung deshalb noch am wenigsten weit ge-

[9]) Man vgl. hierzu die modernen Flüssigkeitstheorien von Born, Green, Meyer etc. — Die sehr allgemeinen Ansätze dieser Theorien sind allerdings praktisch meist erst nach sehr weitgehenden Vereinfachungen lösbar, so daß man oft nicht viel mehr an Aussagen, wenigstens bis jetzt, erhält als das, was die älteren Theorien unmittelbar anschreiben lassen. Bestimmte wesentliche Züge, die bisher nicht erklärt werden konnten, wie der horizontale Ast bei den Isothermen ist allerdings nur mit diesen modernen Ansätzen zu verstehen.

diehen ist, weil zu viele Einflüsse fast gleichwirksamer Parameter eingehen. Wir werden sehen, daß sich gerade dieser Zug interessanterweise überträgt.

IV. Übertragung dieser Methode auf die Hochpolymeren

Entsprechend diesen Darlegungen im Abschnitt III sei nun versucht, die Physik der Hochpolymeren zu behandeln, in einer Weise also, wie sie in dieser vollen Allgemeinheit und Konsequenz in der Literatur m. W. noch nicht zu finden ist.

Es ist dies zunächst ein Versuch, teilweise vielleicht sogar nur mehr ein Programm. Zu einer endgültigen Formulierung steht augenblicklich weder die genügende Zeit noch der ausreichende Platz zur Verfügung. Immerhin wird man vielleicht erkennen können, daß sich auf diese Art ein allgemeines Gebäude einer Physik der Hochpolymeren wird aufbauen lassen, und darüber hinaus, daß von diesem tatsächlich auch Anregungen und Rückwirkungen auf die bisherigen Gebiete der Materiestruktur vorhanden und noch weiter zu erwarten sind.

A) Die Verkopplungsbedingung

Welcher einfachste Gesichtspunkt kommt hinzu, wenn man von der niedermolekularen Materie zur hochpolymeren übergeht. Es ist dies im Grunde genommen nur ein einziger, die Verknüpfung der Teilchen: In der makromolekularen Materie sind im Vergleich zu einer niedermolekularen Substanz die einzelnen Partikeln (die monomeren Moleküle oder Grundbausteine) mindestens in einer Dimension durch Kräfte von höherer Größenordnung an ihre Nachbarn gekoppelt als an die übrigen. Es entstehen so Moleküle, die 10^6-10^{10} Atome umfassen können, Moleküle, welche Dimensionen, mindestens in einer Erstreckung, u. U. bis hinein ins Sichtbare besitzen können. Doch sind die Atome eben nicht willkürlich angeordnet: Atomgruppen wiederholen sich in regelmäßiger Folge. Diese Tatsache übrigens hat überhaupt erst die Möglichkeit gebracht, von seiten der analytischen Chemie an diese Riesenmoleküle heranzukommen.

Derartige Bindungen liegen zwar auch bei Assoziaten vor, z. B. in kristallinen Flüssigkeiten. Eben darum hoffte man, mit einer Assoziationstheorie durchzukommen, und es waren sehr eingehende Experimente und Überlegungen notwendig, nachzuweisen, daß hier wirkliche Makromoleküle vorliegen müssen. Die Bindung zwischen den monomeren Bausteinen ist also energetisch gleichwertig einer Valenzbindung, den Bindungen zwischen den einzelnen die monomeren Reste aufbauenden Atomen.

Eine solche Verkopplung der monomeren Reste läßt sich nun in verschiedenartiger Weise einführen: z. B. kann jeder Rest mit nur zwei anderen verkoppelt sein. Es kann aber auch hin und wieder einer der Reste mit je drei oder mehr Nachbarmolekülen valenzmäßig zusammenhängen. Schließlich kann jeder Baustein mit mehr als zwei, evtl. mit sämtlichen Nachbarn valenzgebunden werden.

Mit diesen drei Annahmen erhalten wir die Möglichkeit, kettenartige, netzartige und Substanzen mit dreidimensionalen Partikeln aufzubauen. Und wir finden diese Bauprinzipien der makromolekularen Stoffe auch tatsächlich: Fadenmoleküle, zu Netzen durch Vulkanisation verkoppelte Fadenmoleküle (die Stellen, an denen drei Bausteine valenzgebunden sind, nennen wir dann die chemischen Haftpunkte) und die Sphärokolloide.*)

Im letzteren Falle können sich einzelne kleinere Bereiche völlig verkoppeln (speziell Sphärokolloide) oder es kann sich alles zu einem einzigen makroskopischen Molekül verkoppeln (härtende Harze, z. B. ein Stück „Bakelit").

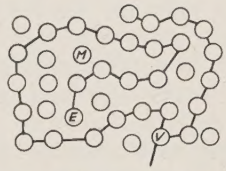

Abb. 1 Verkopplung von monomeren Molekülen zu Makromolekülen: V = Verzweigungspunkt, Haftpunkt; isolierte Kreise = unverkoppelte Moleküle (Lösungsmittel); E = Kettenende

Nehmen wir an, daß insbesondere im Falle der Fadenmoleküle ein monomerer Rest hin und wieder auch nur eine einzelne Valenzbindung eingeht, das Fadenmolekül also mit ihm endet, so folgt, daß die Substanz aus mehr oder weniger großen Makromolekülen bestehen kann. Dabei wird im übrigen die Zahl der monomeren Moleküle nicht einheitlich sein, wir haben also die weitere Variation 1. des Molekulargewichts (im Mittel) und 2. der Molekulargewichtsverteilung.

*) Erwähnt sei nur, daß die Möglichkeit eines Aufbaues von rein flächenhaften Makromolekülen in der Natur bisher noch nicht effektiv festgestellt werden konnte. (Besonders unwahrscheinlich!)

So ergibt also allein die Einführung der Verkopplung schon ein reiches Schema, dessen Einzelheiten (Teilnetze etc.) hier gar nicht aufgeführt sein mögen. Und die physikalischen Eigenschaften werden mindestens z. T. davon beeinflußt.

Es ist nun eine durchaus begründete Frage, ob dieser hier herausgegriffene Gesichtspunkt der Teilchenverkopplung der einzige und vor allem der maßgebende für die Deutung der Sonderheiten im Verhalten der Hochpolymeren darstellt. Entscheiden kann man dies nur am Erfolg, genau wie das Bild eines Gases als mit gewissen Geschwindigkeiten herumfliegenden Massenpunkten schließlich erst seine Berechtigung dadurch erhielt, daß es das Gasgesetz etc. zu erklären imstande war.

Immerhin wird zunächst schon die Vielfalt der Hochpolymeren damit richtig erfaßt. Doch ist dies noch nicht verwunderlich; denn die Verkopplungsbedingung wurde den chemischen Erfahrungen entnommen, die gerade von dieser Vielfalt ausging.

B) Folgen der Verkopplungsbedingung

Es fragt sich nun, in welcher Weise eine solche Verkopplung sich physikalisch auswirken kann. Im folgenden zeigt sich, daß hierbei der Fall der völligen Verkopplung, der übrigens kaum in Strenge zu realisieren ist, nichts Besonderes bringt. Wir werden also im weiteren vor allem die mehr oder weniger engen Netze und die Ketten diskutieren.

Denken wir uns eine niederpolymere Flüssigkeit, im einfachsten Falle eine Aggregation von kugligen Molekülen! Für eine solche können wir die statistische Wahrscheinlichkeit ermitteln, indem wir die Realisierungsmöglichkeiten bei Vertauschung jeder Kugel mit jeder abzählen. Kennen wir außerdem die Energie des einzelnen Teilchens in den verschiedenen Lagen, so läßt sich die statistische Verteilungsfunktion (die Zustandssumme) errechnen, und damit sind alle thermodynamischen Größen für das System gegeben: innere Energie, Entropie, Gibbssche freie Energie, chemisches Potential.

Wir stellen uns nun vor, daß in der niederpolymeren Flüssigkeit die Kopplung eingeführt wird. Dies kann geschehen, indem wir jedes Molekül mit mindestens einem zweiten valenzmäßig binden. Gibt es eine gewisse Zahl Moleküle, die nur einfach, während alle übrigen doppelt verkoppelt sind, so entsteht ein Gewirr reiner Fadenmoleküle endlicher Länge; sind noch einige drei- oder vierfach-verkoppelte Moleküle dabei, ein System verzweigter Fadenmoleküle. Sind nur Zweifachverkopplungen vorhanden, entsteht ein Filz unendlich langer Ketten. Bei nur zweifach und einigen höheren Verkopplungen — ohne Einfachverkopplungen — ergibt sich ein vollständiges Netz etc.

Diese Kopplung besagt nun, daß bei der Abzählung der Konfigurationen eine Bedingung hinzukommt, die die Realisierungsmöglichkeiten stark einschränkt, nämlich: Es muß das Molekül B z. B. Nachbar des Moleküls A bleiben. Man darf also B nur mit den

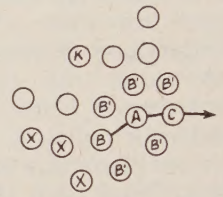

Abb. 2 Zur Statik in Hochpolymeren. B mit B': erlaubte Vertauschungen, B mit X: nicht erlaubte Vertauschungen

übrigen zu A benachbarten Plätzen B' tauschen, nicht mehr mit irgend einem Molekül der Gesamtheit. Wenn die Energien der Teilchen in ihren verschiedenen Lagen als die gleichen wie im monomeren Fall angenommen werden, was durchaus möglich ist, so besteht die hierdurch entstehende Änderung nur in einer Änderung des Entropietermes, und zwar einer sehr erheblichen.

Es ist eine andere Frage, daß die verschiedenen Abzählmethoden, die man zur numerischen Rechnung braucht, ziemlich kompliziert sind.[10]) Man kann das Problem jedenfalls rechnen. Und man erhält so die thermodynamischen Größen für die hochpolymeren Substanzen. Wenn insbesondere nur ein gewisser Teil der monomeren Moleküle als verkoppelt gedacht wird, der übrige monomer bleibt, dann liegt das Bild der makromolekularen Lösung vor. Und nun müssen sich aus den Rechnungen die thermodynamischen Eigenschaften einer solchen Lösung ableiten lassen, z. B. das osmotische Verhalten, die Mischungswärme, die Verdünnungsentropien etc.

Tatsächlich haben sich mit dieser geänderten Statistik die auffallendsten Abweichungen der makromolekularen Lösungen erfassen lassen. Um jedoch auch speziellere Züge der Lösun-

[10]) Man vgl. hierzu neben Miller, l. c.[4]) die zusammenfassenden Darstellungen von A. Münster, Kolloid-Z. **110**, 58 (1948); **111**, 190 1948).

gen darzustellen, mußte man die Abzählungsmethoden verfeinern.

Es zeigte sich, daß z. B. gewisse Effekte erst herauskommen, wenn man berücksichtigt, daß der monomere Rest eines Makromoleküls meist ein wesentlich größeres Volumen als das einzelne Lösungsmittelmolekül besitzt und daher eine Korrektur notwendig wird, wenn man mit Vertauschung von Rest und L.-M.-Molekül rechnet. Dieser Volumeneinfluß auf die Statistik, bei den Hochpolpymeren sehr ausgeprägt, wurde dann auch bei niedermolekularen Gemischen beachtet und führte zur Deutung gewisser bis dahin unverstandener Abweichungen.

Weiter ist es notwendig, einen Parameter einzuführen, der die Tatsache berücksichtigt, daß die Ketten keine sehr scharfen Knicke aufweisen, daß also die Plätze, die einer mehr gestreckten Gestalt entsprechen, bevorzugt besetzt werden. Diese Korrektur, entsprechend einer gewissen Persistenz der Richtung, einer Steifheit des einzelnen Fadenmoleküls, entspricht Erfahrungen, die man aus anderen Versuchen, z. B. Röntgenanalysen, dielektrischem Verhalten, der Viskosität etc. entnehmen muß. Wir finden sie wieder in dem Begriff der Segmentlänge oder des statistischen Fadenelementes.

Der Weg ist mühsam, da die Rechnungen nicht einfach sind: Man überlegt ein Modell mit gewissen statistischen Möglichkeiten, errechnet die thermodynamischen Funktionen und stellt aus dem Vergleich mit dem Experiment fest, welches Modell die experimentellen Werte am besten wiedergibt. Diese Theorien sind heute aber schon so weit entwickelt, daß man mit ihrer Hilfe auch die Entmischungserscheinungen erklären kann, die Tatsache der fraktionierten Fällung (Ausfallen der größten oder der kleinsten Ketten als erstes). Entmischungen sind bekanntlich nicht auf der Grundlage rein energetischer Betrachtungen zu erklären, das Entropieverhalten ist dafür von wesentlicher Bedeutung.[11])

C) Kinetik, Zeiteffekte

Thermodynamische Betrachtungen gelten nur für Gleichgewichtszustände. Die Systeme müssen sich also ins Gleichgewicht einstellen können. Das bedeutet, daß die verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten nicht nur in der Rechnung existieren dürfen, sondern daß tatsächlich die Moleküle auch die entsprechenden Zustände durchlaufen können. Es hat sich gezeigt, daß eine solche Einstellung bei den Hochpolymeren oft sehr lange Zeit braucht, d. h. man muß bei den Experimenten zur Bestätigung thermodynamischer Betrachtungen sehr sorgfältig darauf achten, tatsächlich jeweils den Gleichgewichtszustand zu erfassen.

Diese Schwierigkeit bringt aber zugleich einen Vorteil mit sich. Die Hochpolymeren sind besonders geeignete Objekte, um die Vorgänge von Gleichgewichtseinstellungen zu studieren.

Prozesse, die bei Niedermolekularen praktisch momentan ablaufen, können hier in allen Einzelheiten meßtechnisch verfolgt werden. Es besteht also bei den Hochpolymeren die bessere Möglichkeit, kinetische Prozesse zu analysieren. Die weiteren Ausführungen werden sich sogar weitgehend nur auf die kinetischen Vorgänge beziehen, und es wird sich zeigen, daß in dieser Hinsicht die Hochpolymeren die ausgezeichnetsten Experimentierobjekte sind, die man sich wünschen kann. Nicht nur, daß die kinetischen Betrachtungen erst überhaupt zum Verständnis der meisten physikalischen Sonderheiten und Sonderzustände führen, sie bringen auch zahlreiche Anregungen für die kinetische Theorie der Materie insgesamt.

Im Lösungszustand, insbesondere in verdünnter Lösung, wird eine Gleichgewichtseinstellung noch ziemlich rasch erfolgen. In konzentrierter Lösung oder in dem reinen Zustand dagegen mag sie sehr viel Zeit erfordern[12]). Darüber hinaus läßt sich durch Abkühlung meist das jeweilige Ungleichgewicht einfrieren.

Wenn wir bei niedermolekularen Substanzen an den Schmelzpunkt herankommen, so schnappen die Moleküle sehr leicht in ihre Gitterlagen ein, der Stoff kristallisiert, aus der Naheordnung in der Flüssigkeit bildet sich plötzlich die Fernordnung des Kristalles. Wir kennen aber eine Reihe Flüssigkeiten,

[11]) z. B. E. A. Guggenheim, Thermodynamics (Amsterdam 1949).

[12]) Z. B. erhält man die in den sehr sauberen rheologischen Untersuchungen von W. Scheele mitgeteilten Ergebnisse nur dann wenn die einzelnen Proben einer oft monatelangen Vorbehandlung unterworfen wurden, vgl. W. Scheele und Mitarb. Kolloid-Z. **121**, 140, 144 (1951).

bei denen man durch passend geführte Abkühlung erreichen kann, daß die Moleküle ungeordnet einfrieren. Die Eigenschaften solcher Gläser (auch amorphe Zustände genannt) sind ganz andere als die der entsprechenden Kristalle.

Bei den Hochpolymeren liegt unterhalb des Einfrierintervalles dieser Glaszustand sehr häufig vor. Nur einige hochpolymere Substanzen sind stets teilweise gittergeordnet. Die Kettenbindung hindert die monomeren Reste, rasch in Gitterlagen einzuspringen, und wenn dies geschieht, dann ist es nicht für alle monomeren Reste der Fall, es verbleiben relativ ungeordnete Bereiche. Diese Tatsache wirft neue Problemstellungen auf, auf die wir zurückkommen.

Es zeigt sich nun, daß von den niedermolekularen Substanzen insbesondere diejenigen relativ leicht zu Gläsern unterkühlt werden können bei denen im flüssigen Zustand ebenfalls anisotrope Bindungen, Kettenassoziationen vorgebildet sind. Dies ist bei Alkoholen, bei Glyzerin, bei den Silikatgläsern mit ihren SO_4-Tetraederketten der Fall. Nur wenn diese Assoziate genügend kurze Lebensdauer besitzen, kristallisieren auch diese Stoffe, gelingt es schwer, einen Glaszustand zu erreichen.

Es kommt also auf die Fluktuationen in der Materie, auf die Schwankungen des mittleren Energieinhaltes, an, in welcher Weise sie reagiert. Die einzelnen Partikeln haben ja nicht nur eine gewisse (mittlere) Energie, eine (mittlere) Ordnung. Beides schwankt zeitlich und räumlich, und zwar mehr oder weniger stark. Und zahlreiche Erscheinungen hängen nicht so sehr von den Mittelwerten, sondern u. U. fast maßgebend allein von diesen thermischen Schwankungen ab. Die Schwankungen sind nun in einer hochpolymeren Substanz viel ausgeprägter und zudem in ihrem Ablauf verlangsamt. Wenn bei gewöhnlicher Materie man noch meist scharf zwischen Eigenschaften, die allein von dem mittleren thermischen Verhalten bestimmt werden, und anderen, die allein durch die Schwankungen bestimmt werden, unterscheiden kann, so verwischt sich diese Grenze ebenfalls. Man wird also außerdem die Kopplung, das Zusammenwirken von beiden — den Mittelwerten und den Schwankungen — erfassen können, beachten müssen. Und diese Beziehungen sind letzten Endes wiederum bei gewöhnlicher Materie, bei Flüssigkeiten auch nicht vollkommen vernachlässigbar[13]).

Eines der typischen Beispiele hierfür ist das Bild über die Assoziation und Solvatation in Flüssigkeiten. Man pflegt diese Begriffe der mittleren Verkopplung von Molekülen viel zu sehr von dem rein räumlichen (Anordnungs-) Standpunkt oder von dem der Kopplungsenergie aus zu betrachten und viel zu wenig zu beachten, daß eine starke Assoziation sich in vielen Hinsichten auch dann noch auswirkt, wenn die einzelnen Komplexe nur eine außerordentlich kurze Lebensdauer besitzen. Es sind alle Übergänge von sehr kurzzeitiger mittlerer Zusammenlagerung bis zu den stabilen Molekülverbindungen möglich.

Ein mit Assoziatbildung zusammenhängender Vorgang bei den Hochpolymeren ist die Synärese, die sich exakt im einzelnen experimentell verfolgen läßt, aber nicht mit den Gesetzen der thermodynamischen Statistik allein zu erklären ist.

D) Phasen und Aggregatzustände

Die Begriffe der thermodynamischen Phase und des physikalischen Aggregatzustandes sind verschieden. Bei ersterer spielen die Anordnungsmöglichkeiten und die innere Energie der Teilchen, ihre gegenseitige energetische Verkopplung, eine Rolle. So kann ein fester Stoff in zwei verschiedenen Phasen vorliegen, z. B. in zwei verschiedenen Kristallgittermodifikationen. Die Aggregatzustände unterscheiden sich dagegen durch die Beweglichkeiten der Bausteine. Eine Flüssigkeit ist dann flüssig, wenn die Teilchen trotz ihrer dichten räumlichen Packung (dies im Gegensatz zum Gaszustand) sehr beweglich sind. Im festen Körper haben sie feste Plätze, die sie nur ausnahmsweise verlassen können. Daher nimmt die Flüssigkeit leicht jede Form an, ist gestaltlos, während der feste Körper einer Verformung Widerstand entgegensetzt und bei Aufhören der Wirkung in den Ausgangszustand zurückkehrt (Elastizität). Diese Art Definition ist aber nur in den Grenzfällen (ideal fest, ideal flüssig und reibungslos) sauber. Da auch die Flüssigkeit einer Verformung Widerstand entgegensetzt — sie besitzt Viskosität —, der feste Körper aber oft nicht rein elastisch ist, vor allem gegenüber großen Kräften, so gibt es schließlich

[13]) In diese Richtung deutet das diel. Relaxationsverhalten der Materie: F. H. Müller und Chr. Schmelzer, Erg. exakt. Naturwiss. **25** (im Druck).

alle Übergänge. Und man weiß nicht, ob man ein Glas unter die Flüssigkeiten oder die Festkörper einordnen soll. Es ist ein Festkörper, betrachtet man die Beweglichkeit als wesentlich — eine Flüssigkeit, nimmt man die Unordnung als ausschlaggebenden Faktor (letzteres entspräche mehr dem Phasen- als dem Aggregatzustand-Begriff).

Zu gleichen Schwierigkeiten aber führt die Einordnung des Kautschuks in das bisherige Schema der Aggregatzustände. Mit dem festen Zustand hat er gemeinsam, daß eine bestimmte Form vorliegt, in die ein Stück Kautschuk stets zurückkehrt. Mit der Flüssigkeit hat er gemein, daß man ihn außerordentlich weitgehend mit relativ geringen Kräften verformen kann.

Der Begriff einer thermodynamischen Phase aber verliert bei den Hochpolymeren ebenfalls seine Eindeutigkeit. Eine thermodynamische Phase läßt sich streng nur in der Grenze für unendlich viele Teilchen definieren. In einem teilweise „kristallinen" hochpolymeren Stoff aber umfaßt jeder „Kristallit" eine begrenzte Zahl von Bausteinen. Zudem sind die Ketten in der unmittelbaren Nachbarschaft auch nicht völlig ungeordnet. Der Übergang kann so fließend sein, daß man überhaupt nicht streng die Begrenzung des „kristallinen" Bereiches angeben kann. Der Begriff „kristallin" bei Hochpolymeren ist darum im strengen Sinne einer Phase nicht zutreffend, nur im Sinne einer Fernordnung. Ebenso wird es kaum vollkommen „amorphe" Bezirke (oder Hochpolymere) geben. Man darf bei thermodynamischen Überlegungen für Hochpolymere diese Tatsache nicht außer acht lassen[14]).

Andererseits kann man, z. B. durch Verformungen, in Hochpolymeren leicht Ordnungszustände herstellen und diese durch Abkühlung einfrieren[15]). Diese geordneten Zustände haben dann naturgemäß ein anderes thermodynamisches Potential. Es gibt, wie wir noch sehen werden, sogar Fälle, bei denen geordnete und ungeordnete Gebiete gleichsam koexistent sind, und es ist eine durchaus mögliche Fragestellung, inwieweit man in diesen Fällen geordnete und nicht geordnete Anteile als zwei verschiedene Phasen betrachten darf. Interessanterweise führt eine formale Übertragung zu ziemlich weitgehenden Schlußfolgerungen (Kaltverstreckung)[16]).

Das Resumé ist also, daß sowohl hinsichtlich der Begriffe Aggregatzustände, als der Phasen die Einbeziehung der Hochpolymeren zu Erweiterungen zwingt. Abgrenzungen und Definitionen verlieren dabei an Schärfe. Die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten wird größer. Man ist gezwungen zu überlegen, was eintritt, wenn man eine Phase nicht mehr für die Grenze einer beliebig großen Zahl von Teilchen festlegen will, in wie weit dies geht und welche Folgerungen es nach sich zieht[17]). Welche Schlüsse (thermodynamischen Gesetze) werden ungültig oder müssen modifiziert werden und in welcher Weise, wenn man vom idealen statistischen Phasenbegriff abweicht? Genau ebenso reichen die einfachen Aggregatzustände: „fest, flüssig, gasförmig" nicht mehr aus. Auch das Schema einer Einteilung nach den kinetischen Bewegungszuständen der Materie muß erweitert werden. Alles das führt schließlich zu neuen Gesichtspunkten über die Materie. Die bisher betrachteten Fälle erwiesen sich als charakteristische einfache Grenzfälle, Idealfälle. Die in der Natur tatsächlich vorkommenden Fälle sind viel mannigfaltiger. Und erst hierdurch wird das allgemeine Verhalten der Materie verständlich, kann die Natur pflanzliche und tierische Materie mit ihrem Sonderverhalten aufbauen. Es ist dabei belanglos, ob wir die dadurch verursachten Probleme der Chemie, der Kolloidwissenschaft oder schließlich der Physik — im Falle der makromolekularen Substanzen — der Physik der Hochpolymeren zuschreiben. Ohne die Vorarbeiten der Chemiker und der Kolloidwissenschaftler würde man sie in dieser allgemeinen Art heute noch nicht anfassen können; ohne die Existenz der scharf definierten und sauberen Begriffe der Physik andererseits sie nicht präzisieren können.

E) Der kautschukelastische Zustand

Wir wollen zunächst nochmals zu dem speziellen Problem des kautschukelastischen Zustandes zurückkehren. Wir gehen hierbei

[14]) siehe die eingehende Diskussion auf der Diskussionstagung über den Festen Zustand der Hochpolymeren (Marburg 1950), Kolloid-Z. **120** 1951).

[15]) Vorgeordnete Strukturen ausführlich in ihren Eigenschaften diskutiert bei F. H. Müller, Kolloid-Z. **96**, 139, 306 (1941). Ferner die zahlreichen Arbeiten über Kunst- und Naturfasern, insb. von O. Kratky, P. H. Hermans, W. Kast etc. z. T. ebenfalls in der Kolloid-Z.

[16]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **115**, 118 (1949).

[17]) Stauff, J., Kolloid-Z. **118**, 73 (1950).

von der monomeren, d. h. niedermolekularen Flüssigkeit aus und führen in einem Gedankenexperiment die Kettenbindung für die monomeren Partikel ein. In Wirklichkeit kann dies nur mittels einer chemischen Reaktion, einer sogenannten Polymerisation oder einer Kondensation (Abspaltung von Wasser) geschehen, also im allgemeinen in einem irreversiblen Prozeß[18]). Es hindert uns aber nichts, dies formal als einen Phasenübergang anzusehen[19]). Die Verteilungsfunktion (Zustandssumme) ändert sich, wegen der modifizierten Abzählung der Realisierungen, und damit haben wir ein anderes thermodynamisches Potential, eine andere Gibbssche freie Energie.

Ein solcher Übergang würde dem vom flüssigen zum elastomeren Zustand entsprechen (elastomerer, zunächst absichtlich nicht kautschukelastischer Zustand, s. w. u.), wenn die Kettenbindung so eingeführt wird, daß keine freien Enden vorkommen. Das bedeutet, daß entweder die Ketten praktisch unendlich lang sind (sehr hohes Molekulargewicht), oder die Enden der Ketten dadurch entfallen, daß sie als Verzweigung in mäßiger Zahl erscheinen (loses Netz).

Greifen wir nun ein Kettenstück heraus! Es sei so gewählt, daß seine Endpunkte Haftpunkten entsprechen, also z. B. den Verzweigungsstellen oder solchen Stellen, an denen sich zwei Ketten durch engere Verschlingung, evtl. auch durch einen Kristallkeim miteinander fester verkoppelt haben. (Chem. und kinetische Vulkanisationspunkte im Netz). Die Lage dieser Endpunkte AB sei festgehalten. Das zwischenliegende Kettenstück kann aber in verschiedenster Art geformt sein, da man den Linienzug bei konstanter Anzahl von Zwischengliedern, monomeren Resten, in verschiedenster Weise realisieren könnte. Man kann die Realisierungsmöglichkeiten abzählen. Sie wird eine Funktion der Entfernung der Endpunkte AB im Vergleich zur

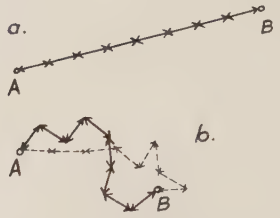

Abb. 3 a) gestreckte Kette von der Länge L, b) geknäuelte Kette (zwei Realisierungsmöglichkeiten eingezeichnet)

Länge L der gestreckten Kette sein. Z. B. ist sie für AB = L gleich eins, also am kleinsten. Mit Verkürzung von AB nimmt sie zu, und die Rechnung zeigt, daß sie für AB gegen null wieder geringer wird. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten ist aber ein Maß für die Entropie des Kettenstückes. Und diese ist also für eine gewisse Entfernung von AB > 0 und $< L$ maximal.

Denken wir uns nun die einzelnen Kettenstücke wieder zu dem sich kreuz und quer verfilzten Netz zum Polymerisat zusammengebaut, und verformen wir letzteres, so wird die Gesamtheit der Haftpunkte in erster Näherung eine affine Transformation erleiden. Es ändern sich als Funktion der Abstände $A_i B_i$ die Realisierungsmöglichkeiten der einzelnen Kettenteilstücke, und zwar derart, daß deren Entropie abnimmt. Ist das Netz lose genug, so daß sich die einzelnen Ketten nicht wesentlich gegenseitig bei der Verformung hindern, ist also auch die Verformung nicht sehr erheblich, so darf man in ausreichender Näherung die Änderung der Entropie des ganzen Stückes gleich Summe der Entropieänderungen der einzelnen Kettenstücke setzen. Jede Substanz hat nun die Tendenz, ihre Entropie auf ein Maximum zu bringen, d. h. hier: den Ausgangszustand zurückzubilden, die Verformung rückgängig zu machen. Das äußert sich in einem elastischen Zug. Es bedingt also die mit einer Verformung verbundene Entropieänderung eine elastische Rückstellkraft. Und diese Entropieelastizität ist die Ursache für die Kautschukelastizität.

In einem Stück Materie üben die einzelnen Partikeln naturgemäß außerdem Kräfte aufeinander aus. Normalerweise denkt man sich daher Rückstellkräfte so entstanden, daß durch die Verformung die Partikeln aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt werden und nun wegen ihrer gegenseitigen energetischen Verkopplung diese wieder anstreben. Diese Energieelastizität ist die Ursache des elastischen Verhaltens der gewöhnlichen festen Körper.

[18]) Man hat diskutiert, ob nicht im Organismus die Übergänge von nieder- zu hochpolymer über Gleichgewichtsreaktionen vor sich gehen. (R. Houwink, Kunsttechnik **12**, 33 [1942]). Hierdurch würde zugleich erklärbar, daß oft sehr hohe Ordnungszustände und einheitliche Molekulargewichte zustande kommen können.

[19]) Von Phasenumwandlungen spricht man, wenn Koexistenzbereiche auftreten. Die thermodynamischen Potentiale von Monomeren und Polymeren werden sich im allg. so stark unterscheiden, daß eine Überschneidung bei keiner Temperatur vorkommt. Beim elastischen Schwefel dagegen dürfte eine solche Umwandlungstemperatur existieren.

Man muß also eine Energie- und eine Entropieelastizität unterscheiden. Erstere beruht auf molekularen Kräften, der E-Modul ist sehr hoch, die maximale Verformung bis zum Bruch des Materials gering. Letztere entsteht dadurch, daß sich die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für die Konstellation der Partikeln ändert, und damit die Entropie. Die zugehörigen E-Moduln sind viel kleiner, dafür aber kann die maximale Verformung bis zum Bruch des Materials sehr erheblich sein. Die Entropieelastizität wird besonders deutlich bei netzartiger Verkopplung der Partikeln; E hängt dann sehr von der Maschenweite ab. Außerdem aber gilt das Hookesche Gesetz nur genähert; denn bei fast maximaler Streckung der Maschen werden diese sich gegenseitig behindern, der E-Modul wird stark ansteigen (Verfestigung). Diese reine Entropieelastizität tritt aber nur dann allein in Erscheinung, wenn die energetische Verkopplung der monomeren Reste im Netz bei der Verformung des Netzes sich nicht ändert. Dann und nur dann spricht man von reiner Kautschukelastizität.

Formal gilt, daß die elastische Rückstellkraft $\mathfrak{K}$ sich als

$$\mathfrak{K} = \frac{\partial F}{\partial l} = \frac{\partial U}{\partial l} - T\frac{\partial S}{\partial l},$$

als Änderung der freien Energie F mit der Verformung l errechnen läßt. Im idealen festen Körper ist $\mathfrak{K}$ praktisch nur durch das Glied $\partial U/\partial l$ bestimmt. Im rein kautschukelastischen Fall gilt $\partial U/\partial l = 0$ und

$$\mathfrak{K} = -T\frac{\partial S}{\partial l}$$

Man kann $\partial S/\partial l$ mittels statistischer Methoden errechnen, und man sieht zugleich, daß die reine Kautschukelastizität prop. der absoluten Temperatur T sein sollte[20]).

Das ganze Bild entspricht der heute gültigen, modernen Theorie der Kautschukelastizität. In diesem ist wiederum keinerlei Annahme über die Konstitution des monomeren Bausteins enthalten. Sie gilt für den Naturkautschuk wie für den Kunstkautschuk, für das Polyisobutylen mit seinen sehr langen aber nicht chem. vernetzbaren Ketten, wie für Thiokoll, für das Polystyrol (von hohem Molekulargewicht), wie für den elastischen Zustand von Schwefel und Selen. Es müssen nur Ketten, bzw. ein Netz vorhanden sein. Und beim Schwefel z. B. ist im elastischen Zustand eine Bindung engerer Art der Atome als Ketten ausgebildet, die an sich nur in einem gewissen Temperaturbereich stabil ist, bei anderen Temperaturen sich wieder allmählich in eine andere Lagerung oder in ein Kristallgitter umformt. Damit verschwindet auch das plastisch-elastische Verhalten.

Die Natur des monomeren Bausteines bestimmt allerdings, in welchem Temperaturbereich der kautschukelastische Zustand de facto in Erscheinung tritt. So verursachen im oben genannten Polystyrol die starken Kohäsionskräfte, die von den Benzolringen ausgehen, daß bei normaler Raumtemperatur der kautschukelastische Zustand schon zu einem glasartig spröden eingefroren ist. Bei Kautschuk tritt dies erst bei Temperaturen unter 0° C ein, bei Vulkanisat wieder tiefer und bei Polyisobutylen noch tiefer.

Es kommt nämlich darauf an, daß nicht nur die Abhängigkeit der freien Energie F von l allein über S rechnerisch existiert, $\partial n/\partial l = v$, sondern daß die Kettenstücke die verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten auch tatsächlich verifizieren können, daß sie bei der betreffenden Temperatur noch genügend beweglich sind. Kautschukelastizität ist keine Frage der Anordnungsmöglichkeiten allein, es ist ebenso eine Frage der Kinetik.

F) Die Kinetik des Kautschukzustandes

Wenn wir in einem Stück kautschukelastischem Material eine Teilkette herausgreifen, so ist es also wesentlich, daß diese nicht nur prinzipiell verschiedene Konfigurationen besitzen kann, sondern daß sie diese auch nacheinander irgendwie einmal annimmt. Es ist die Existenz einer intensiven thermischen Bewegung im Material notwendig.

Wenn also eine hochpolymere Substanz im großen Gestaltstreue wie eine feste Substanz zeigt, im kleinen ist ihr Verhalten ähnlich wie das einer Flüssigkeit. Sie ist eine Flüssigkeit mit fixierter Struktur, eine Mikroflüssigkeit.

[20]) Meist tragen beide Anteile $\partial U/\partial l$ und $\partial S/\partial l$ zur Rückstellkraft bei. Daher ist auch nur selten die Proportionalität zu T experimentell zu verifizieren. — Zwangsläufig gekoppelt sind außerdem gewisse thermische Effekte: Kautschuk erwärmt sich bei adiabatischer Dehnung. Metalle kühlen sich dagegen ab (Dehnung innerhalb der Fließgrenze!), wenngleich sehr wenig. Dieser andersartige Effekt ist so zu verstehen, daß bei ungeordneter Lage oder im kubischen Gitter durch die Dehnung eine weniger symmetrische Lagerung der Atome entsteht, die Anordnungsmöglichkeiten also vergrößert, nicht wie beim Maschenwerk verringert werden.

Das für den flüssigen Aggregatzustand typische Erscheinungsbild kommt dadurch zustande, daß — anders als im festen Zustand — das einzelne Molekül nicht nur um seine Ruhelage schwingt, sondern hin und wieder mit einem seiner Nachbarn den Platz tauscht. Auf diese Art wandert es im Laufe der Zeit in der Flüssigkeit umher, es diffundiert. So werden im Laufe genügend langer Zeit schließlich alle die bei der statistischen Errechnung eingesetzten Realisierungen verifiziert. Je intensiver der Platzwechsel, um so dünnflüssiger der Zustand. In einer normalen Flüssigkeit erfolgt im statistischen Mittel nach jeder 100 bis 10000sten Schwingung ein Platzwechsel. Es ist heute üblich, diese Platzwechselprozesse, und damit die Viskosität, Diffusion etc. mit der reaktionskinetischen Theorie nach Eyring und Gladstone zu beschreiben, eine formale Behandlungsart von großer Anschaulichkeit, die aber sicher im Laufe der Entwicklung noch erweitert und ergänzt werden muß[21]). In der hochpolymeren kautschukelastischen Substanz finden nun derartige Platzwechsel von Teilen benachbarter Ketten ebenfalls dauernd statt. Die Kettenbindung bedingt jedoch, daß sie seltener sind; denn in der niedermolekularen Flüssigkeit ist für einen Platztausch nur eine günstige Situation innerhalb der nächsten Nachbarschaft notwendig, die Aktivierung ist klein. Bei Hochpolymeren aber erfordert ein Platzwechsel von benachbarten monomeren Bausteinen zweier Ketten die Disposition zur Umordnung auch für die ganze Umgebung. Ein Platzwechsel erfordert also die gleichzeitige Aktivierung von 20 bis 100 Bausteinen. Die entsprechende Mikroviskosität liegt um einen Faktor 1000 bis 10^6 mal höher. Während also Hexan z. B. Viskositätswerte kleiner als Wasser besitzt, würden im Bau analoge Hochpolymere Viskositätswerte (im kleinen = innere oder Mikroviskosität) entsprechend einem hochviskosen Öl zeigen.

Es besteht noch ein zweiter ausschlaggebender Unterschied. In einer Flüssigkeit entfernt sich ein Molekül von seinem Ausgangspunkt im Laufe der Zeit im statistischen Mittel beliebig weit mit einer Geschwindigkeit prop. zur Wurzel aus der Zahl der Platzwechsel! In einer kettengebundenen Flüssigkeit (hochpol. Subst.) dagegen diffundiert ein monomerer Rest nur innerhalb eines gewissen kleinen Bereiches, der umso kleiner ist, je enger die Maschen des Netzes sind, je näher der Rest zu einem der Vernetzungspunkte liegt. Man kann von einer „gebundenen Diffusion" sprechen.

Von einem guten Kautschuk verlangt man also, daß diese „gebundene" Diffusion möglichst intensiv ist. Wird die Probe dann gestreckt, so können sich die Ketten durch Bevorzugung von geeigneten Platzwechseln rasch wieder in die der Verformung entsprechende neue statistische Lage der Kettenstücke einpassen, etwa innerhalb von $^1/_{1000}$ sec. Für den Molekülbau des einzelnen Restes muß man also dieselben Forderungen stellen, die man für besonders niedrig-viskose Flüssigkeiten stellen würde, nämlich geringe Wechselwirkung. Daher sind gute Kautschuke meist reine Kohlenwasserstoffe, allenfalls mit wenigen polaren Gruppen vermischt. Mit wachsender Zahl dieser letzteren wird der Kautschuk „strammer" (Buna N, Nitrilgruppen!).

G) Das System der Haftpunkte

Bisher haben wir die Haftpunkte (Vernetzungspunkte) im Kautschuk als feste Punkte betrachtet, fest zueinander derart, daß bei einer Verformung sie einer affinen Verlagerung unterliegen. Nach diesen Überlegungen ist auch dies nicht streng richtig. Auch diese Fixpunkte diffundieren in gewissem engen Bereich. Ihre Diffusion ist jedoch, da sie ja nicht nur nach zwei Seiten — wie der einzelne Baustein in einer Kette — gebunden sind, sondern nach mindestens drei Richtungen (Verzweigungspunkte), wieder noch wesentlich langsamer, wieder um einige Zehnerpotenzen. Und diese Tatsache berechtigt zu dieser ersten Näherung, zur Annahme eines solchen Fixpunktsystems der Haftpunkte. Im vulkanisierten Kautschuk wird dieses z. B. durch die Schwefelatome dargestellt, die je zwei Ketten miteinander verkoppeln. Mit steigendem Schwefelgehalt werden die Maschen des Netzes immer enger. Weicher Gummi enthält wenig Schwefel (½ bis 2%). Die Verstrammung mit steigendem Schwefelgehalt liegt also an der engeren Vernetzung, nicht wie beim Nitril des Buna N an der Dipolwirkung.

Neben diesen festen (chem.) Haftpunkten gibt es aber auch Kautschuke, in denen nur dynamische (physikalische) Haftpunkte existieren. Wenn wir sehr lange Kettenmoleküle vorliegen haben, dann werden diese sich da und dort so um-

[21]) vgl. hierzu Anm. [13]).

schlingen, daß sie gleichsam verknotet sind. Diese Verknotungs- und Verschlaufungsstellen können sich zwar im Laufe längerer Zeit durch die Platzwechsel entweder lösen oder verlagern, bei raschen Verformungen aber wirken sie sich genau wie die Vernetzungen durch Valenzbrücken aus. Darum können sehr hochmolekulare Kohlenwasserstoffe wie das Polyisobutylen ebenfalls den kautschukelastischen Zustand zeigen. In außerordentlich langen Zeiträumen tritt bei diesen Substanzen aber das sogenannte kalte Fließen auf. Die Gestalt dieser Kautschuke ist zeitlich nicht absolut beständig. Die Zahl der Vernetzungen, die Maschenweite, hängt sogar von der Verformungsgeschwindigkeit ab. Bei rascher Verformung steigt die Zahl der wirksamen physikalischen Haftstellen, das Verhalten entspricht dem stärkerer Vulkanisation.

H) Elastomeres Verhalten, plastisches Verhalten

Der kautschukelastische Aggregatzustand kann also für eine Substanz nur auftreten, wenn außer der Verkettung der Partikeln zu einem (losen) Netz — physikalisch oder chemisch — zugleich eine dauernde starke innere thermische Bewegung vorhanden ist. Die Substanz muß im wahren Sinne des Wortes im Kleinen flüssig sein. Die Art dieser thermischen Bewegung ist allerdings gegenüber der der Moleküle in einer gewöhnlichen Flüssigkeit durch die Verkopplungsbedingung derart geändert, daß die fixierte Struktur resultiert.

Wenn wir nun einen Kautschuk abkühlen, so wird sich die Intensität der thermischen Bewegung vermindern. Der Kautschuk wird einer raschen Verformung nicht mehr praktisch momentan, d. h. in Bruchteilen von Sekunden, nachkommen können. Und bei plötzlicher Entlastung von der verformenden Kraft wird er Zeit brauchen, in den Ausgangszustand zurückzukehren. Der wirksame Mechanismus bleibt zwar noch die Entropieelastizität mit kleinem E-Modul und hoher Verformbarkeit, aber die Reaktion erfolgt langsam, eine verformte Probe „kriecht" in die Ausgangsform zurück. Dieses Verhalten nennt man allgemein elastomeres Verhalten[22]).

Bei weiterem Abkühlen aber wird die Platzwechselzahl immer geringer, schließlich so klein, daß die Substanz erstarrt. Sie geht in einen spröden glasartigen Zustand über, den charakteristischen Zustand für vollkommen amorphe Filze aus Fadenmolekülen. Jeder Kautschuk zeigt also eine untere Grenztemperatur, unterhalb der er eingefroren ist.

Wird umgekehrt die Temperatur erhöht, so werden die thermischen Energieschwankungen schließlich so groß, daß sie hier und da die Bindungen der Ketten, die Valenzen sprengen[22a]). Das Netz oder der Filz aus sehr langen Ketten geht in eine verfilzte Struktur von kürzeren Ketten über. Und ein solcher Stoff wird bei einer mechanischen Beanspruchung nicht mehr reversibel in seine Ausgangsgestalt zurückkehren. Die kurzen Ketten können teilweise voneinander abgleiten, sich entschlaufen, insbesondere bei langdauernden Beanspruchungen. Die Substanz wird fließen. Aber sie fließt nicht einfach wie eine gewöhnliche Flüssigkeit, sie fließt leichter — nach Eintritt des stationären Zustandes — bei großer Spannung, weniger leicht bei geringer. Man sagt, sie ist strukturviskos, allgemeiner, sie fließt „nicht-newtonisch". Ihr Verhalten ist weder rein elastisch, noch rein viskos, es ist visko-elastisch. Sie zeigt Plastizität (wobei diesem letzteren Ausdruck u. U. noch wieder eine etwas speziellere Bedeutung zugeschrieben wird).

Man erkennt jedenfalls, wie sich von dieser Grundlage aus das ganze mögliche, oft sehr komplizierte rheologische

[22]) Dieses langsame Zurückgehen in die Ausgangsgestalt einer Probe nach der Verformung tritt besonders deutlich an solchen molekularen Filzen auf, die Dipole in Seitenketten zur Hauptkette tragen. Zu spezielleren Zügen wird wiederum mehr an Einzelheiten über die chemische Konstitution gebraucht. Übrigens lassen sich derartige Substanzen auch nur mit wesentlich größeren Kräften und relativ langsam verformen, sie zeigen eine große „innere Viskosität".

[22a]) Hochpolymere Stoffe existieren nicht als Gase. Um ein solches Molekül zu verdampfen, müßte man pro monomeren Rest etwa die Verdampfungswärme für das Niedermolekulare aufwenden. Die Verdampfungswärme wächst also proportional zum Polymerisationsgrad. Es ist aber offensichtlich unmöglich, eine solche Energie gleichmäßig über die Kette zu verteilen. Sie wird fluktuieren, und so wird häufig sich die Energie an einer Stelle der Kette zusammenballen und dort, da die Valenzbindungsenergie wesentlich überschritten wird, die Kette zerreißen. — Beim Erhitzen von Polystrol z. B. findet man in der Tat hauptsächlich Monomeres und Dimeres, daneben Trimeres und höheres in rasch abnehmender Menge.

Man vergleiche hiermit auch die Erklärungen über den Abbau von Makromolekülen im Ultraschallfeld.

Verhalten der Hochpolymeren systematisieren, und was noch wichtiger ist, schließlich quantitativ fassen läßt. Wiederum beschränkt sich die Anwendung keineswegs auf Hochpolymere. Beispielsweise ist die Strukturviskosität, die bei gewissen Farbstofflösungen mit typischer Neigung zu kettenartigen Assoziaten beobachtet wird, ganz analog zu diskutieren.

I) „Statisches Fadenelement"

Das hier wiedergegebene Bild ist eine erste Näherung zur Beschreibung der mit der Kettenstatistik zu behandelnden Erscheinungen. Schon für die thermodynamischen Größen führten Abweichungen der experimentellen Werte von den theoretischen zu Verfeinerungen des Modelles. So hat sich auch hier sehr bald gezeigt, daß die Lage der benachbarten monomeren Bausteine in einer Kette noch nicht voneinander statistisch unabhängig ist. Es müssen mindestens mehrere drehbare Valenzen zwischen zwei Bausteinen vorhanden sein, um diese Richtungsunabhängigkeit zu ergeben. Ferner können innerhalb eines monomeren Restes selbst drehbare Valenzen sein, andererseits auch sterische Hemmungen auftreten. Um nun diese Faktoren zu berücksichtigen, muß man bei der Abzählung der möglichen Konfigurationen einer Kette mit n monomeren Bausteinen nicht die Zahl n als Gliederzahl der Kette zugrunde legen, sondern man faßt zweckmäßig im Mittel eine gewisse Zahl von monomeren Bausteinen jeweils zu einem „statistischen Fadenelement", zu einem Segment, zusammen. Es kommt hier wiederum die Persistenz der Richtung oder die Steifigkeit des Fadenmoleküls zum Ausdruck. Und diese kann und wird bei verschiedenen Substanzen ganz unterschiedlich sein. Sie wird zu dem chemischen Bau in detaillierterer Beziehung stehen. Die Einführung einer solchen Korrektur entspricht z. B. genau der Verfeinerung der kinetischen Gastheorie etwa durch den weiteren Schritt der Einführung einer mittleren freien Weglänge.

Die aus dem elastischen und dem thermodynamischen Verhalten folgenden statistischen Fadenelementlängen sollten qualitativ übereinstimmen. Man hat bisher auch quantitative Übereinstimmung gefordert oder erwartet. M. E. — ein analoges Beispiel aus dem dielektrischen Verhalten von Flüssigkeiten scheint darauf hinzudeuten — ist dies nicht notwendig. Im Gegenteil kann man aus den Unterschieden weitere relativ allgemeine Folgerungen ziehen[23]).

K) Vorgeordnete Strukturen, eingefrorene Ungleichgewichte, partielle „Kristallisation"

In statistischer Unordnung eingefrorene Fadenmolekülfilze zeigen ein sehr sprödes Verhalten. Man kann durch eine Reckung die Moleküle bei höheren Temperaturen statistisch orientieren und sie in diesem Zustand einfrieren. Die Zustände einer „eingefrorenen Vorordnung" der Molekülketten sind viel weniger spröde. Offensichtlich sind in derart vorgeordneten Filzen Platzwechsel leichter möglich als bei voller Unordnung. Ein Beweis dafür ist die Abnahme der Mikroviskosität bei Kautschuk mit der Streckung[24]). Die Fließeinheiten sind verkleinert. Allerdings werden viele physikalische Eigenschaften anisotrop, die Quellung, die Festigkeit, das optische Verhalten. Man erhält hierdurch sehr vielseitige und aufschlußreiche neue Zusammenhänge[24a]).

Oft aber tritt bei einer Vorordnung durch Streckung ein neues Phänomen auf: Die Ketten springen plötzlich in exakte Parallellagerung ein, in Gitterordnungen. Sie kristallisieren in gewissen Bereichen[25]). In ihrer gesamten Erstreckung ist dies allerdings nicht möglich, nur bei ziemlich kurzen Ketten (geringen Polymerisationsgraden); denn daran hindert sie die vorherige statistische Verfilzung. Die kristallinen Bereiche bleiben durch mehr oder weniger verworren angeordnete Kettenstücke verkoppelt, durch Gebiete mit vorgeordneter Filzstruktur.

---

[23]) vgl. Anm. [13]), Disk. der Eigenschaften von Wasser.

[24]) Kuhn, W. und O. Künzle, Helvet. chim. Acta **30**, 307 (1947).

[24a]) Die Auswirkung der Vorordnung auf die verschiedensten Eigenschaften diskutiert bei F. H. Müller, l. c. [15]). Dort u. a. auch das Gesetz, daß Doppelbrechung und elastische Rückstellkraft zueinander proportional sein müssen, das später von W. Kuhn und H. Grün nochmals exakter theoretisch gefaßt und begründet wurde [Kolloid-Z. **107**, 248 (1942)]. Der in [15]) diskutierte Zusammenhang von Erniedrigung der Erweichungstemperatur und eingefrorener Spannung (formale Übertragung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung) ist ebenfalls ein Beispiel für allgemeine Möglichkeiten einer Übertragung der physikalischen Gesetze aus dem Bereich der niedermolekularen Materie auf die Hochpolymere.

[25]) Gefunden zuerst an Kautschuk von J. R. Katz, Naturw. **13**, 411 (1925), vorausgesagt von L. Hock.

Derartige „Kristallisationserscheinungen“ treten aber nur dann auf, wenn die Ketten von vornherein geeignet gebaut sind, wenn sie insbesondere aus so symmetrischen Bausteinen bestehen, daß diese besonders gut in Gitterordnungen einzuspringen vermögen. Z. B. Paraffine von sehr hohem Molekulargewicht (Polyäthylen) sind kaum an partiellem „Kristallisieren“ zu hindern, selbst durch rascheste Abschrecken nicht. Zellulose existiert sogar nur in partiell „kristallisiertem“ Zustand etc.

Die Kristallite kann man als steife Partikeln relativ zu dem restlichen molekularen Filz ansehen. Partielle „Kristallisation“ bedeutet also stets eine Verstrammung des Materials. „Kristallite“ muß man auch als eine weitere Art von Vulkanisationspunkten ansehen. Die „Kristallisation“ von Kautschuk bei Zug wird sich also wie eine engere Vernetzung auswirken, sie wird den kautschukelastischen Zustand schließlich vernichten. Starke „Kristallisationstendenz“ verhindert also ebenfalls das Auftreten von Kautschukelastizität. Hieraus ergibt sich noch eine letzte Forderung an die Substanzen, die gute Kautschukeigenschaften zeigen sollen; man muß die monomeren Bausteine so unsymmetrisch wählen, daß sie keine Tendenz zum Einspringen in Gitterordnung haben. Es genügt allerdings schon, wenn man durch Verwendung von verschiedenen monomeren Resten oder durch Anbringen von Seitenketten hin und wieder die molekulare Kette in ihrer Regelmäßigkeit stört[26]).

Jedenfalls kennt man mit diesen drei Bedingungen des losen Netzes, der geringen Wechselwirkungsenergie und der Vermeidung von „Kristallisation“ die allgemeinen Bedingungen zur Erzeugung von kautschukelastischen Zuständen, und zwar die hinreichenden und die notwendigen. Für die chemische Konstitution kautschukelastischer Substanzen bleiben damit immer noch größte Variationen offen.

L) Der Hornzustand

Der Kautschukzustand, hier in der Behandlung der Hochpolymeren besonders herausgestellt, weil von ihm aus sich die typischen Verhältnisse bei Hochpolymeren gut abzeichnen lassen, ist aber keineswegs der einzige oder wichtigste Sonderzustand, der mittels der Hochpolymeren zu den normalen drei Aggregatzuständen hinzukommt. Die plastischen Zustände erwähnten wir schon. Einen besonderen Zustand stellt aber auch das hornartige Verhalten dar. Man bezeichnet damit einen festen Zustand von unverhältnismäßig großer reversibler Biegsamkeit. Eine Polyamidborste, ein Zellophanband kann man — im Gegensatz zu einem Metalldraht oder einem Metallband — tausende von Malen hin und herbiegen, ohne daß wesentliche Ermüdungserscheinungen auftreten, ohne daß Bruch erfolgt. Metalle sind zwar duktil, aber die Biegungen erzeugen irreversible Veränderungen, die zum Bruch führen. Duktilität ist etwas anderes als der Hornzustand. Andrerseits ist dieser ein fester Zustand mit Festigkeiten, vergleichbar mit denen der Metalle oder Kristalle, wenngleich mit höherer Bruchdehnung. Und eben letztere erlaubt die höhere Biegefähigkeit. Wie erklärt sich nun dieser Zustand, wiederum allgemein, d. h. aus den gewöhnlichen molekularen Eigenschaften unter Hinzuziehung des Verkopplungsprinzipes.

Der Hornzustand tritt nur bei partiell „kristallisierten“ Hochpolymeren auf. Die „Kristallite“ sind Ursache der mechanischen Festigkeit. Die Zwischenbereiche, die die „Kristallite“ verkoppeln, sind aber fast stets vorgeordnete Molekülfilze[27]). Diese erlauben gegenüber den ungeordneten (spröden) Kettenfilzen erleichterte Platzwechsel. (s. o.). Sie wirken als Gelenke, die zugleich eine gewisse Dehnbarkeit besitzen. Und insb. bei im Mittel ausgerichteten „Kristalliten“ ergeben sich hiermit die hohen reversiblen Biegsamkeiten. Man könnte den Hornzustand in Analogie zum kautschukelastischen, den wir als Mikroflüssigkeit charakterisierten, als mikrofeste Substanz bezeichnen.

Im Hornzustand kommen bei mechanischen Beanspruchungen also sowohl energieelastische, als auch entropieelastische Mechanismen ins Spiel, teils reversible, teils irreversible, wie man aus der Diskussion der Dehnungs-Spannungsdiagramme erkennt[28]).

Durch Abkühlen erreicht man schließlich eine Temperatur, bei der auch die — an

---

[26]) Diese Faktoren ausführlich diskutiert in einem Vortrag von K. Wolf, gehalten in Heidelberg 1946.

[27]) In den Folien herrscht bevorzugte Ausrichtung der länglichen, meist blättchenförmigen „Kristallite“ in der Filmebene, in Fasern und Borsten parallel zur Längsachse. Die Ordnungszustände sind oft sehr kompliziert, s. z. B. O. Kratky, G. Porod und E. Treiber, Kolloid-Z. **121**, 1 (1951).

[28]) L. Hermanne, Text. Res. J. **19**, 61 (1940); F. H. Müller, Kolloid-Z. **120**, 119 (1951).

sich gegenüber dem ungeordneten Zustand erleichterten — Platzwechsel in den vorgeordneten Gelenkbereichen einfrieren. Dann wird das Horn ebenfalls spröd. Der Hornzustand ist also ein ebenfalls nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches existierender Zustand: Einerseits muß die Temperatur niedrig genug sein, um die Existenz partieller „Kristallisation" zu gestatten, zum anderen darf sie nicht so tief sein, um in den amorphen, vorgeordneten Gebieten das Einfrieren der Platzwechsel zu bedingen.

M) Besondere Effekte

Bei manchen Stoffen variiert das Verhältnis vom amorphen zum kristallinen Anteil mit der Temperatur sehr stark (Polyäthylen) und bedingt so komplizierte Temperaturabhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften. Bei anderen schmelzen die „Kristallite" bei Verformung. Das Material läßt sich, allein durch Verformung von horn- (oder leder) artiger Konsistenz zu einer weichgummiartigen überführen. Bei anschließendem Lagern ohne mechanische Beanspruchung „kristallisiert" das Material wieder partiell und wird wieder zum Horn. Die Ausbildung dieser Verstrammung kann Tage, aber auch Jahre dauern (Hochpolymere Thixotropie). Unvulkanisierter Naturkautschuk verhärtet auf diese Weise durch partielle „Kristallisation" bei kühler Lagerung im Laufe von einigen Monaten. Unter Druck läßt sich die „Kristallisation" beschleunigen, genau wie bei einer gewöhnlichen Substanz mit steigendem Druck der Schmelzpunkt steigt, falls die Dichte der Kristalle größer als die der Flüssigkeit ist.

Auch durch diese teilweise „Kristallisation" ergeben sich also in den Eigenschaften der hochpolymeren Materie wieder Möglichkeiten für zahlreiche Sondereffekte und ein sehr vielseitiges Sonderverhalten, das wiederum durch die Tatsache, daß sich die Gleichgewichtszustände langsam im Vergleich zu den Beobachtungsdauern einstellen können, besonders aufschlußreich, aber auch kompliziert werden kann.

N) Permeation

Wenn bisher nur das thermodynamische und kinetische Verhalten der Hochpolymeren auf Grund des neuen Gesichtspunktes, der Einführung der Partikelverkopplung — zusätzlich zu den für kleine Moleküle gültigen Prinzipien — diskutiert wurde, so soll im folgenden gezeigt werden, wie auch andere Eigenschaftsgruppen sich ebenso zwanglos auf rein physikalischer Basis behandeln lassen.

Alle Hochpolymeren sind mehr oder weniger für Gase und Wasser durchlässig, zuweilen sogar sehr erheblich. Man hat geglaubt, daß diese Durchlässigkeit z.B. einer festen Gummiblase für Wasserstoff oder CO_2 sich nur auf die Art verstehen läßt, daß man das Molekülgeflecht nicht für dicht hält, daß es Kanäle oder ein Netzwerk von Poren enthält. Man errechnete Porenradien, Hohlraumvolumen etc.[29]). Es ist ein bekanntes Experiment, daß eine Seifenblase, also eine Wasserlamelle mit beiderseitiger monomolekularer Fettsäuremolekülschicht praktisch momentan für Wasserstoff, Äther etc. durchdringlich ist. Niemand würde diese Eigenschaft dadurch erklären wollen, daß man „Poren" in der Seifenlamelle annimmt. Der Wasserstoff löst sich auf der einen Seite, diffundiert durch die Lamelle und verdampft auf der anderen.

In genau der gleichen Weise, also durch die Platzwechselprozesse im Kautschuk, wird man die Permeation von Gasen durch die Kautschukmembran erklären. Und auch in den festeren Hochpolymeren sind Platzwechsel für die kleinen Moleküle noch in einem so hohen Maße möglich, daß sie vollkommen zur quantitativen Erklärung der gemessenen Permeationskoeffizienten ausreichen. Schließlich wird ja die Leitfähigkeit selbst in Ionenkristallen mindestens z. T. durch Platzwechselprozesse diskutiert. R. M. Barrer[30]) hat in allen Einzelheiten die Verhältnisse für die verschiedensten Hochpolymeren diskutiert. Die Permeation läßt sich in zwei Faktoren zerlegen, einen, der von der Löslichkeit, einen anderen, der von der Diffusionsgeschwindigkeit im Innern der Substanz abhängt[31]). Man kann die Aktivierungsenergien für die Diffusion ermitteln, und es ergibt sich alles in voller Übereinstimmung mit dem bisher entworfenen kinetischen Bild der hochmolekularen Substanzen.

Für die kleinen Moleküle liegen die Diffusionsverhältnisse in einer solchen „Flüssigkeit mit fixierter Struktur", d. h. für den kautschukelastischen Zustand kaum anders als in einer gewöhnlichen Flüssigkeit. Für Partikeln dagegen, die vergleichbar

[29]) s. Arbeiten von Manegold und Mitarb., z. B. Kolloid-Z. **82**, 270 (1938).
[30]) R. M. Barrer, l. c.[3]).
[31]) s. auch F. H. Müller, Kolloid-Z. **100**, 355 (1942).

mit den Maschengrößen im molekularen Netz werden, sinkt der Diffusionskoeffizient rasch auf Null ab. Immerhin ist es erstaunlich, wie selbst relativ große Farbstoffmoleküle noch eine endliche Diffusionsgeschwindigkeit im Kautschuk zeigen. Dies mit einem Kanalsystem zu erklären, wäre unmöglich, da man derartige Poren im Elektronenmikroskop ohne weiteres erkennen müßte. Es soll damit nicht gesagt werden, daß in einigen besonders gelagerten Fällen, z. B. bei Erzeugung sogenannter Ultrafilter, nicht auch derartige Poren einmal eine gewisse Rolle spielen könnten.

O) Dielektrisches Verhalten

Auch das dielektrische Verhalten der Hochpolymeren erfordert keinerlei neue Annahmen. Im Gegenteil ist es eine Sonde, die eine große Mannigfaltigkeit von Feinheiten für die im Material möglichen Platzwechselvorgänge näher zu analysieren gestattet. Es genügt, statt der Gesamtdipolmomente die Partialmomente der einzelnen monomeren Bausteine oder sogar von Atomgruppen dieser Bausteine zu betrachten. Diese Ergebnisse sollen hier nicht weiter diskutiert werden, da sie Thema eines besonderen Berichtes sein werden[32]). Hier sei nur bemerkt, daß wiederum die Dispersions- und Relaxationserscheinungen zu wesentlich längeren Zeiten, zu tieferen Frequenzen, die meßtechnisch leichter zu beherrschen sind, verschoben werden. Man kann die Relaxationsspektren detailliert analysieren, die Relaxationszeitverteilungen feststellen, die zugehörigen Aktivierungsenergien errechnen und sogar die entsprechende Korrelation zu den mechanischen Eigenschaften feststellen.

P) Maxwell-Theorem, Relaxationsspektrum

Nach einem von C. Maxwell[33]) schon 1867 aufgestellten Theorem stehen elastisches Verhalten und viskoses Verhalten in engem Zusammenhang:

$$\eta = G \cdot \tau$$

(G = Torsionsmodul, η = Viskositätskoeffizient)

τ ist dabei eine für die Substanz kennzeichnende Zeitkonstante, die in enger Beziehung zu den Platzwechselprozessen steht. Es ist die Zeit, die eine momentan erzeugte elastische Spannung braucht, um auf den e-ten Teil abzusinken. Sie ist umso kürzer, je häufiger Platzwechsel der Partikeln stattfinden können.

An Wasser geprüft, wobei der bekannte Wert von mit $\eta = 0{,}01$ Poisen und ein Torsionsmodul G gleich dem des Eisens eingesetzt wurden, ergibt sich für τ ein Wert von 10^{-12} sec. Wenn man seinerzeit diesen Wert einfach nur „plausibel" finden konnte, so zeigen die diel. Messungen an Wasser im Gebiete der Mikrowellen heute, daß er durchaus vernünftig ist.

Maxwell[34]) hat damals diese Überlegungen nicht weitergeführt. Man hätte sie nur schwer am Experiment prüfen können. Die Hochpolymeren stellen jedoch das ideale Material zur Weiterführung und zur experimentellen Bearbeitung dieses Theorems dar. In ihm sind alle Zeitkonstanten wesentlich vergrößert. Die Untersuchung der elastischen und rheologischen Eigenschaften läßt sich also zur Kontrolle der obigen Beziehung verwenden. Man muß nur beachten, daß im allgemeinen nicht nur ein einziger Zusammenhaltsmechanismus mit einer Relaxationszeit vorhanden sein wird, sondern eine Reihe von Zusammenhaltsmechanismen mit den verschiedensten Relaxationszeiten ins Spiel kommen können. Dem beim kautschukelastischen Zustand diskutierten Entropiemechanismus z. B. wird ein kleiner Teil-E-Modul mit einer verhältnismäßig langen Relaxationszeit von $^1/_{1000}$ sec. zukommen etc.[35]).

Das Maxwellsche Theorem besagt, daß die Feststellung, ob eine Substanz als flüssig oder fest betrachtet werden soll, nicht an Hand der Eigenschaften — viskos oder elastisch — entschieden werden kann. Dieselbe Substanz wird, rasch beansprucht, als feste Substanz mit Elastizität reagieren, langsam beansprucht, fließen. Es ist also physikalisch exakter, die Konsistenz einer Substanz, den Aggregatszustand, durch Angabe des E-Moduls (oder Torsionsmoduls) und der charakteristischen Zeitkonstante (bzw. der Teil-

[32]) In einem der nächsten Hefte der Kolloid-Z.

[33]) C. Maxwell, Phil. Mag. (4) **35**, 134 (1876).

[34]) Zu dem genialen Gedankengebäude der elektromagnetischen Feldtheorie konnte Maxwell seinerzeit auf das umfangreiche und vollständige experimentelle Material Faradays zurückgreifen. Vielleicht ist es kein Zufall, daß die Ansätze, auch das mechanische Verhalten der Materie einheitlich und umfassend zu formulieren, gleichsam in den Anfängen blieben. Es fehlten hierzu die entsprechenden experimentellen Erfahrungen. Erst die Untersuchungen an Hochpolymeren, die seinerzeit noch nicht existierten, konnten das notwendige Material liefern. Es scheint mir jedoch wesentlich, daß man nun heute die Ansätze aufgreift.

[35]) W. Kuhn, Z. Phys. Chem. (B) **42**, 1 (1939); A. Smekal, Z. Phys. Chem. (B) **44**, 286 (1939).

E-Moduln und der verschiedenen Zeitkonstanten) zu charakterisieren[36]). Eine solche Betrachtungsweise erscheint für Substanzen wie Teer usw. durchaus natürlich, für die normalen niedrigviskosen Flüssigkeiten dagegen zunächst sehr ungewohnt, insbesondere hinsichtlich der großen E-Modul-Werte. Tatsächlich ist sie sehr anschaulich: Wir müssen uns nämlich vorstellen, daß bei jeder Scherungsbeanspruchung in einer Substanz zunächst eine elastische Spannung entsteht, die sich nun mehr oder weniger rasch abbaut, und zwar dadurch, daß von den dauernd im Material stattfindenden Platzwechselprozessen diejenigen ein wenig bevorzugt erfolgen werden, die diese Spannung verringern. Solange die Zahl dieser gesteuerten Platzwechsel klein bleibt gegen die der ungesteuerten (also ohnehin stattfindenden), wird normales Newtonsches Fließen erfolgen. Wenn aber die Zahl der gesteuerten Platzwechsel vergleichbar mit der der ungesteuerten wird, versteift sich die Substanz, sie reagiert mehr wie ein fester Körper denn wie eine Flüssigkeit.

Bei den Hochpolymeren kommt es durchaus vor, daß ein Teilmechanismus schon als viskos, ein anderer noch als elastisch wirkt. Und die Verhältnisse verschieben sich mit der Art und Geschwindigkeit der Beanspruchung. Das führt auch dazu, daß man in analoger Weise wie zur Untersuchung von diel. Eigenschaften vorgehen kann, mit periodischen harmonischen Beanspruchungen „Dispersion des Elastizitätsmoduls“ messen kann und sogar die gesamten quantitativen Formulierungen übertragen darf. Viskosität erweist sich dann als analog zur Wärmeerzeugung in Dielektrizis bei Beanspruchungen im elektrischen Wechselfeld.

[36]) Ein derartiges Vorgehen, die Substanzen durch Angabe der Teil-E-Moduln und ihrer Relaxationszeiten zu charakterisieren, scheint de facto die Möglichkeit einer klaren Systematisierung der Aggregatzustände in sich zu schließen.

a) ideal fest: Energieelastizität, E groß, $\tau = \infty$
b) ideal flüssig, reibungslos: Energieelast., E beliebig, $\tau = 0$
c) ideal flüssig, newtonsch: Energieelast. τ sehr klein 10^{-6} bis 10^{-13} sec.
d) flüssig, nichtnewtonsch: wie c), aber außerdem eine Entropieelast. mit nicht zu kurzen τ-Werten
e) ideal kautschukelastisch: Energieelast. E groß mit $\tau_1 < 10^{-4}$ sec. und Entropieanteil mit E klein und $\tau_2 = \infty$
f) Elastomeres Verhalten: wie e) nur $\tau_2 \neq \infty$ und in der Größenordnung von mindest. sec.
g) hornartig: Energieelast. Anteil mit E groß und $\tau_1 < 10^{-4}$ sec, sowie Entropieanteil mit E groß und τ_2 ebenfalls klein.

Das plastisch-elastische Verhalten der Materie wird so einer quantitativen Fassung zugänglich, und dieses komplexe Verhalten erweist sich nur als Auswirkung der Tatsache, daß die inneren Zeitkonstanten dieser Materialien gerade in vergleichbare Größenordnung mit den Versuchzeiten zu liegen kommen. Bei den gewöhnlichen festen oder flüssigen Aggregatzuständen vereinfachen sich die Auswirkungen zum gewöhnlichen elastischen oder zum viskosen Verhalten, weil wir weit entfernt von den Relaxationsstellen der Mechanismen beobachten. Wir würden auf ähnliche Schwierigkeiten stoßen und stoßen tatsächlich auf sie, wenn wir feste Substanzen bei extrem langen, Flüssigkeiten bei kaum erreichbar kurzen Zeiten beobachten würden.

Q) Turbulenz

Daß diese Betrachtungen auf anscheinend ganz fernliegenden Gebieten und völlig unerwartet zu neuen Aspekten führen könnten, sei zum Schluß dieses Versuches, Physik der Hochpolymeren in dem der Physik üblichen Schema zu treiben, als letztes Beispiel kurz angedeutet.

Jede laminare Strömung schlägt mit wachsendem Strömungsgefälle schließlich in eine turbulente um. Man macht hierfür Störungen verantwortlich, Störungen die von einer Grenzschicht ausgehen (Prandtlsche Grenzschicht). Lassen wir das Entstehen der Turbulenz einmal außer Spiel, so können wir folgendes überlegen: Die Reibung in der Flüssigkeit ist ein irreversibler Prozeß, bei dem geordnete Energie in Wärme, in ungeordnete Energie verwandelt wird. Ein allgemeiner Satz aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse besagt, daß ein solcher Prozeß sich schließlich stationär derart einstellt, daß die Entropieerzeugung ein Minimum ist[37]). Wenn nun das Geschwindigkeitsgefälle in einer laminaren Strömung immer weiter steigt, so wird die Zahl der gesteuerten Platzwechsel zu der der ungesteuerten steigen, und es wird schließlich das elastische Verhalten zuungunsten des viskosen hervortreten. Es tritt eine Verfestigung ein, und es mag dann für eine Substanz beim Fließen günstiger werden, d. h. die Entropieerzeugung insgesamt mag geringer sein, wenn Teilgebiete der Substanz eine Wirbelung aufnehmen, etwa in

[37]) Prigogine, s. auch de Groot, Thermodynamics of irreversibles processes.

der in der Abb. 4 gezeigten Art. Zahl und Größe der Wirbel werden von den Anregungsbedingungen abhängen.

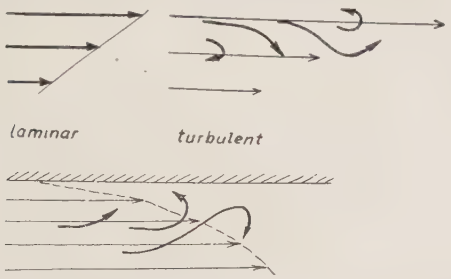

Abb. 4 Zur Ausbildung von Turbulenz in Gebieten von großen Geschwindigkeitsgefällen, also viskoser Verfestigung (Der Wirbel nimmt also seinen Ausgang von der Wand her)

Nach diesem Bild würde der Umschlag zur Turbulenz in irgend einer Weise mit den Materialkonstanten verknüpft sein. Und wenn man hierbei bisher für alle Substanzen eine gleiche kritische Reynoldsche Zahl festgestellt hat, dann mag dies daran liegen, daß für alle Flüssigkeiten die Zeitkonstanten, wie die entspr. zugehörigen E-Moduln, immer etwa gleich liegen. Tatsächlich ergeben sich bei Versuchen mit hochpolymeren Flüssigkeiten ganz andere, viel niedrigere kritische Reynoldsche Zahlen[38]). Es kommt darauf an, welches Gewicht man dieser letzteren Feststellung zubilligen will.

Schwierigkeiten ergeben sich gegen eine solche Betrachtungsweise allerdings aus der Tatsache, daß auch bei Gasen „normale" Werte für die kritische Reynoldsche Zahl gemessen wurden. Man sieht nicht (oder noch nicht), in welcher Weise man dem Maxwellschem Theorem bei den Gasen ebenfalls Gültigkeit zusprechen kann.

V. Schlußbemerkungen

Die hier gebrachten Darlegungen stellen einen Versuch dar zu zeigen, daß man nicht nur von einer Chemie der Hochpolymeren, sondern auch von einer Physik der Hochpolymeren zu sprechen berechtigt ist.

Den Physiker interessiert in der Theorie der Struktur der Materie: der Aufbau der Substanzen aus Molekülen und Atomen, der Aufbau der Atome aus Elektronen und Kernen und schließlich der Bau der Kerne und das Wesen der die Wechselwirkung gestattenden Felder. Die Physik der Hochpolymeren gehört zum ersten Problemkreis, zum Aufbau der Materie aus Molekülen, also zu einem durchaus klassischen und daher heute als abgeschlossen und erledigt angesehenen Problemkreis. Tatsächlich gibt es im Gebiete des Molekülaufbaues selbst heute keine grundsätzlichen Probleme mehr, auch kaum bei den Makromolekülen, von Einzelfällen abgesehen (Eiweiße). Im Zusammenwirken der kleinen Moleküle, in der kinetischen Theorie dürften für den Gaszustand und die Kristalle die Verhältnisse ebenfalls geklärt sein. Der flüssige Zustand aber schon bietet uns noch heute grundsätzliche Fragestellungen, vor allem hinsichtlich der Ordnungszustände und der Kinetik. Die Hochpolymeren schließlich eröffnen uns mit ihrem Verhalten erst den Zugang zum Verständnis der Organismen und ihres Funktionierens, und darum allein scheint es lohnend, neben einem tieferen Eindringen in den Bau der Kerne und Elementarteilchen, sowie deren Wechselwirkung auch dieses mit rein klassischen Methoden zu bearbeitende Gebiet zu betreiben.

Die chemische Forschung hat für die Struktur der Materie stets die Pionierarbeit insofern geleistet, als sie erst einmal die existierende Mannigfaltigkeit der Substanzen festlegte. Für die kleinen Moleküle fiel dies weniger auf, da Chemie und Physik seinerzeit noch engstens verkoppelte Wissenschaften darstellten. Inzwischen sprechen Chemiker und Physiker verschiedene Sprachen. Darum sind dem Physiker die vielen speziellen Einzelergebnisse so wenig zugänglich, und es ist erklärlich, daß zunächst der Eindruck entsteht, man könne eine Physik der Hochpolymeren nur mit detaillierten chemischen Kenntnissen erfolgreich betreiben. Das Vorstehende wurde geschrieben, um zu zeigen, daß es möglich sein muß, das physikalische Verhalten auch weitgehend unabhängig von der Konstitution der Makromoleküle im einzelnen zu interpretieren, mit den für die Physik der Materie üblichen möglichst unspezifischen Annahmen. Es ist klar, daß dies als Ergänzung zu der chemischen Forschung sogar notwendig ist. Und darüber hinaus sollte gezeigt werden, daß nicht nur auf diese Art gewisse noch weniger geklärte Gebiete der Physik gefördert werden, z. B. die Rheologie, sondern umgekehrt sich auch Anregungen für ältere noch nicht vollständig gelöste Problemkreise ergeben.

[38]) Wo. Ostwald und R. Auerbach, Kolloid-Z. **41**, 56 (1927).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Die Viskosität glasigen Selens von 0° – 100° C

Von K. Ueberreiter und H.-J. Orthmann

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1951)

Bei der Frage, ob eine amorph erstarrende Flüssigkeit unterhalb der Einfriertemperatur als „unterkühlte Flüssigkeit" zu betrachten ist, spielt unter anderem die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit ihrer Viskosität eine große Rolle. Eine dem Gebiet der Flüssigkeit entsprechende Fortsetzung des Kurvenverlaufs unterhalb der Einfriertemperatur würde dieser Definition zustimmen. Messungen unterhalb des Einfriergebietes sind aber infolge experimenteller Schwierigkeiten und der Länge der für die Messung benötigten Zeit kaum vorgenommen worden. Es bestand daher die zwingende Notwendigkeit, diese Lücke auszufüllen, um eine falsche Extrapolation auf Grund fehlender Experimente, etwa den Schluß auf unendlich große Viskositäten unterhalb der Einfriertemperatur, zu vermeiden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Fortentwicklung der experimentellen Methodik, um Messungen über möglichst umfassende Temperaturbereiche, besonders auch im eingefrorenen Zustand, zu erlangen.

Der erste zu messende Stoff sollte möglichst einfach gebaut sein; die Wahl fiel deshalb auf Selen, welches sich leicht in den amorphen Festkörperzustand bringen läßt. Über die Temperaturabhängigkeit seiner Viskosität und ihre Deutung soll im folgenden berichtet werden.

Meßergebnisse

Es wurde der Versuch unternommen, die Viskosität glasigen Selens in einem möglichst großen Temperaturbereich zu bestimmen. Diesem Ziel stehen im festen Körper unterhalb 20° C nicht nur die außerordentlich anwachsenden Meßzeiten, sondern auch im Gebiet der unterkühlten Flüssigkeit oberhalb 100° C bis etwa 250° C (Schmelzpunkt: 220° C) die starke Neigung zur Kristallisation entgegen. Dobinsky und Weselowski (1) haben die Viskosität normal flüssigen Selens zwischen 215° C und 346° C gemessen; während vom Gebiet 0—100° C nur der enge Bereich von 24—34° C durch Jenckel (2) bearbeitet wurde. Seine Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 in der letzten Spalte angeführt und stimmen mit den in dieser Arbeit gemessenen gut überein.

Die Viskosität nimmt von 0—100° C von $1{,}6 \cdot 10^{18}$ auf $3 \cdot 10^5$ Poise ab, so daß die Anwendung nur einer Meßmethode unmöglich ist. Es wurden daher drei verschiedene angewendet, welche am Schluß dieser Arbeit besprochen werden. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 1 vorweggenommen. Die Prüfung der drei Verfahren geschah durch eine möglichst weitgehende Fortsetzung der Messung nach der vorangehenden Methode in das Temperaturintervall der folgenden hinein. Ein völliges Übereinstimmen der Werte im doppelt durchmessenen Gebiet wurde als Beweis für die Richtigkeit der Werte des anschließenden Verfahrens angesehen.

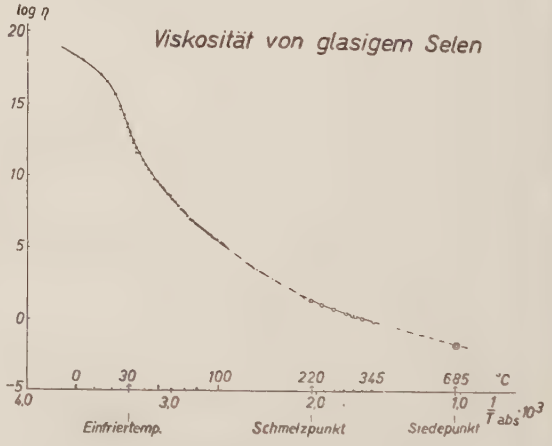

Abb. 1 Viskosität von glasigem Selen

Das Kurvenbild in Abb. 1, in dem der Logarithmus der Viskosität gegen die reziproke Temperatur aufgetragen ist, zeigt mit voller Klarheit zwei wichtige Befunde:

1. Die bisher auf Grund von Viskositätsmessungen im Flüssigkeitsgebiet und im Bereich der Einfriertemperatur vorgenommenen Messungen gestatten keine Extrapolation in das Gebiet des Glases.

2. Der Kurvenverlauf zeigt drei Abschnitte: a) das Gebiet des amorphen Festkörpers (Glases); b) den Einfrierbereich (das Gebiet der unterkühlten, einfrierenden Flüssigkeit) und c) das Gebiet der normalen Flüssigkeit.

Dieses Ergebnis sagte bereits Tammann (3) voraus, und obgleich das Umwenden der Viskositätskurve bereits von Wolarowitsch (4) an Quarz, Stott, Irwine und Turner (5) an Silikatglas und

Tabelle 1

Die Viskosität glasigen Selens

t°C	Poise	log η	log η
0	$1{,}59 \cdot 10^{18}$	18,2	nach
3	$1{,}12 \cdot 10^{18}$	18,5	Jenckel
13	$1{,}26 \cdot 10^{17}$	17,1	(2)
16	$4{,}00 \cdot 10^{16}$	16,6	
21	$5{,}00 \cdot 10^{15}$	15,7	
24	$8{,}00 \cdot 10^{14}$	14,9	14,61
26	$2{,}00 \cdot 10^{14}$	14,3	13,98
28	$5{,}00 \cdot 10^{13}$	13,7	13,35
30	$1{,}26 \cdot 10^{13}$	13,1	12,74
31,5	$3{,}18 \cdot 10^{12}$	12,5	12,28
34	$8{,}90 \cdot 10^{11}$	11,95	11,53
36	$4{,}48 \cdot 10^{11}$	11,65	
38	$1{,}42 \cdot 10^{11}$	11,15	
40	$6{,}30 \cdot 10^{10}$	10,8	
42	$2{,}80 \cdot 10^{10}$	10,45	
44	$1{,}60 \cdot 10^{10}$	10,2	
46	$6{,}30 \cdot 10^{9}$	9,8	
48	$5{,}00 \cdot 10^{9}$	9,7	
50	$2{,}50 \cdot 10^{9}$	9,4	
52	$1{,}78 \cdot 10^{9}$	9,25	
54	$1{,}12 \cdot 10^{9}$	9,05	
56	$6{,}3 \cdot 10^{8}$	8,8	
58	$4{,}0 \cdot 10^{8}$	8,6	
60	$2{,}82 \cdot 10^{8}$	8,45	
62	$1{,}60 \cdot 10^{8}$	8,2	
64,5	$8{,}9 \cdot 10^{8}$	7,95	
66,5	$5{,}00 \cdot 10^{8}$	7,7	
68	$4{,}5 \cdot 10^{8}$	7,65	
70	$2{,}80 \cdot 10^{8}$	7,45	
72	$1{,}78 \cdot 10^{8}$	7,25	
74	$1{,}00 \cdot 10^{8}$	7,0	
76	$7{,}95 \cdot 10^{6}$	6,9	
78	$5{,}62 \cdot 10^{6}$	6,75	
80	$4{,}47 \cdot 10^{6}$	6,65	
81,5	$3{,}56 \cdot 10^{6}$	6,55	
84	$2{,}51 \cdot 10^{6}$	6,40	
86	$1{,}78 \cdot 10^{6}$	6,25	
88	$1{,}26 \cdot 10^{6}$	6,10	
90	$1{,}00 \cdot 10^{6}$	6,00	
92	$8{,}91 \cdot 10^{5}$	5,95	
93,6	$6{,}31 \cdot 10^{5}$	5,80	
95	$5{,}0 \cdot 10^{5}$	5,70	
98	$3{,}98 \cdot 10^{5}$	5,60	
102	$2{,}24 \cdot 10^{5}$	5,35	
104	$2{,}0 \cdot 10^{5}$	5,3	

Geschmolzenes Selen nach Dobinsky (1)

t° C	Poise	log η
215,7	25,5	1,41
234,0	12,6	1,10
254,8	6,46	0,81
281,7	3,06	0,49
289,0	2,58	0,41
296,4	2,20	0,34
303,4	1,89	0,28
318,1	1,35	0,13
337,0	0,92	0,96—1
345,8	0,78	0,89—1

G. S. Parks (6) an Glukoseglas gefunden wurde, fand es bisher nicht die ihm gebührende Beachtung.

Es ist interessant festzustellen, daß die drei Bereiche sich auch bei dem Versuch einer mathematischen Beschreibung der Versuchsergebnisse mit Hilfe der von Le Chatelier (7) angegebenen empirischen Formel

$$\log\log\eta = a - b\,t \qquad [1]$$

a, b = Konstanten

deutlich voneinander abzeichnen. Der Flüssigkeitsbereich läßt sich durch die Funktion

$$\log\log\eta = 1{,}219 - 4{,}98 \cdot 10^{-3}\,{}^{0}\mathrm{t} \qquad [2]$$

gut wiedergeben, während im Einfrierbereich

$$\log\log\eta = 1{,}39 - 9{,}0 \cdot 10^{-3}\,{}^{0}\mathrm{t} \qquad [3]$$

gilt und der amorphe Festkörper durch

$$\log\log\eta = 1{,}267 - 2{,}85 \cdot 10^{-3}\,{}^{0}\mathrm{t} \qquad [4]$$

darzustellen ist.

Trägt man daher log log η gegen die Temperatur auf, so ergeben sich Geraden, deren Schnittpunkte als Übergangstemperaturen von einem Gebiet in das andere anzusehen sind. Natürlich charakterisieren sie nur mittlere Temperaturen der Übergangsbereiche. Es ist aber zu bemerken, daß sogar bei dieser Art der empirischen Darstellung und Bestimmung von Übergangstemperaturen sich Werte ergeben, die zu Messungen anderer Eigenschaften in sinnvoller Beziehung stehen, denn als Schnittpunkte der Geraden [3] und [4] erhält man

$$t_1 = 19^{0}\mathrm{C}$$

und von [2] und [3] die Temperatur

$$t_2 = 41{,}5^{0}\mathrm{C}.$$

Das arithmetische Mittel aus beiden Temperaturen

$$t_e = 30^{0}\mathrm{C}$$

stellt genau die aus der Volumen-Temperaturkurve von Tammann und Kohlhaas (8)

ermittelte Einfriertemperatur dar. Für Selen gelten daher mit den soeben beschriebenen Einschränkungen bezüglich der Schärfe des Überganges folgende Zustandsbereiche:

1. amorphes festes Selen, $t < 20^0$ C
2. der Einfrierbereich, $20^0 < t < 45^0$ C
3. der Flüssigkeitsbereich, $t > 45^0$ C.

Die Viskositätsmessungen ergeben somit einen etwa 20—25° breiten Einfrierbereich, trotzdem Volumen-Temperaturmessungen einen viel schärferen Übergang zeigen. Zeitlich abhängige Volumenmessungen zeigen aber ebenfalls einen ausgedehnten Einfrierbereich, wie in einer Arbeit, die demnächst erscheint, noch ausführlicher beschrieben wird. Im folgenden sollen die drei Gebiete an Hand der vorliegenden Viskositätsmessungen eingehender behandelt werden.

Die Viskositätsformel von Eyring

Ein theoretisch gut begründeter Ansatz zur mathematischen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer Flüssigkeit wurde von Eyring (9) statistisch abgeleitet. Nach der Definition der Zustandssumme einer Molekel in der Flüssigkeit

$$F_l = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} v_f b_l e^{-E_0/RT} \qquad [5]$$

wird das in diesem Ausdruck vorkommende „freie Volumen" v_f

$$v_f = c^3 (v^{1/3} - d)^3$$

mit Hilfe des inkompressiblen Molekulardurchmessers d und des Gesamtvolumens v beschrieben. Die Energie E_0 stellt dabei die Verdampfungswärme E_{vap} dar. Eyring behandelt den Fließvorgang als ein Transportproblem über eine zwischen zwei Potentialmulden liegende Energieschwelle, von denen die in Zugrichtung gelegene etwas erniedrigt wird. Er erhält den Ausdruck

$$\eta = 1{,}09 \cdot 10^{-3} \frac{M^{1/2} T^{3/2}}{V^{2/3} E_{vap}} e^{E_{vis}/RT}. \qquad [7]$$

Die in dieser Formel auftretende „Fließenergie E_{vis}" läßt sich als derjenige Energiebetrag deuten, der zur Schaffung eines Loches in der Flüssigkeit notwendig ist, in das die fließende Molekel hineinspringen kann. Da es sich gewissermaßen um eine eindimensionale Verdampfung handelt, scheint der Ansatz

$$E_{vis} = E_{vap}/a$$

gerechtfertigt. Die Untersuchungen Eyrings ergaben für a bei den meisten nichtassoziierten Flüssigkeiten den Wert $a = 3$, während bei Flüssigkeiten mit langgestreckten Molekeln $a = 4$ ist.

Erweiterung der Formel für Linearpolymere

Die Viskosität von Flüssigkeiten aus langgestreckten Molekeln nimmt mit abnehmender Temperatur erheblich stärker zu, als Formel [7] erwarten läßt. Ewell (10) erklärt das durch die Zunahme der Verdampfungswärme mit der Größe der Molekeln; er setzt die Fließenergie einer aus p Gruppen aufgebauten Molekel gleich dem p-fachen der Fließenergie einer Gruppe. Diese Abhängigkeit gilt aber nur für niedrigmolekulare Stoffe.

Wie Flory (11) bei der Untersuchung der Schmelzviskosität von Polyestern fand, beträgt die Fließenergie E_{vis} einer aus p Gliedern bestehenden hochpolymeren Kette nicht das p-fache der Fließenergie eines Gliedes, sondern nur einen geringen Bruchteil davon; ihr Wert wächst zwar anfangs mit der Kettenlänge, strebt dann aber einem konstanten Grenzwert zu. Er schloß daraus, daß sich die hochpolymeren Ketten nicht auf einmal in ihrer gesamten Ausdehnung, sondern segmentweise bewegen. Die Anzahl der zu einem Fließsegment zusammengefaßten Grundbausteine sei n. Für die Fließenergie eines solchen Segmentes gilt deshalb die Beziehung

$$E_{vis\,(Segment)} = n \cdot E_{vis\,(Glied)} = n \cdot \frac{E_{vap\,(Glied)}}{a}.$$

Unter Benutzung der Fließeinheit n wird aus der Formel [7] die für Linearpolymere gültige Formel:

$$\eta = 1{,}09 \cdot 10^{-3} \frac{M^{1/2} T^{3/2}}{V^{2/3} E_{vap}} e^{n E_{vap}/a RT}. \qquad [8]$$

Abkühlungspolymerisation

Der Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurve (Abb. 1) läßt sich mit der Formel [8] mühelos beschreiben, wenn man annimmt, daß die Größe der Fließeinheit mit sinkender Temperatur zunimmt, was gut erklärt werden kann. Nach Briegleb (12) besteht flüssiges Selen oberhalb des Schmelzpunktes aus Se_1 und Se_2. Wendet man eine als Tammannsche Regel (13) bekannte empirische Beziehung zwischen Schmelztemperatur, Einfriertemperatur und Molekulargewicht

$$T_f - T_e = \frac{2 \cdot T_f}{\sqrt[3]{M}} \qquad [9]$$

auf Selen an, so ergibt sich mit den gegebenen Werten des Selens ein Molekulargewicht von 134, einem Gemisch von Se_1 und Se_2 entsprechend. Unterkühlt man die Schmelze

bei Vermeidung der Kristallisation, dann lagern sich die Se-Atome zusammen, und zwar hauptsächlich in einer bestimmten Richtung, so daß lineare Kettenmakromolekeln entstehen; ein Vorgang, den man Abkühlungspolymerisation nennen könnte. Sie ist einer eindimensionalen Kristallisation vergleichbar. So fand Stranski (14), daß in der erstarrenden Selenschmelze zur Anlagerung eines Selenatoms in Richtung der Schraubenachse des spiralig aufgebauten Linearkristalls nur $^1/_6$ der normalen Anlagerungsenergie der anderen Richtungen eines Se-Atomes notwendig ist. Abb. 2 zeigt eine polymere Selenkette, deren Kettenglieder spiralig angeordnet sind. Im Gegensatz zu ihrer unendlichen Länge und Parallellage im Kristall sind die Ketten nach Prins und Dekayser (15) im Glas verbogen und von endlicher Länge. Diese Abkühlungspolymerisation bewirkt die Kautschukelastizität des Selens.

Tabelle 2

Länge der Fließeinheiten, berechnet aus den Meßergebnissen nach Formel (16) (0—20° C), Formel (13) (21° C) und Formel (10) (30—340° C)

t °C	n
0	49
10	43
20	32
21	29
30	20,5
40	11,5
50	9,2
60	8,0
70	7,0
80	6,4
90	5,8
100	5,2
220	2,4
240	2,2
260	2,1
280	2,0
300	1,9
320	1,8
340	1,75

Der Ewell-Eyringsche Ansatz [8] enthält in der Größe n einen wertvollen Hinweis auf den Verlauf dieser Abkühlungspolymerisation. Differenziert man die Funktion [8] nach (1/T), so erhält man

$$\frac{d \ln \eta}{d\,(1/T)} = \frac{E_{vap}}{a \cdot R} \cdot n. \qquad [10]$$

Durch Auftragen von $\ln \eta$ gegen 1/T und anschließende graphische Differentiation ist

Abb. 2 Polymeres Selen

n leicht zu bestimmen. Setzt man für die Verdampfungswärme den von Neumann (16) gemessenen Wert von 24,6 kcal und oberhalb des Schmelzpunktes im Gebiet monomeren und dimeren Selens für a den Wert 3 (kugelförmige Atome), so errechnen sich die in Tab. 2 angegebenen Werte für die Fließeinheit. Unterhalb des Schmelzpunktes, wenn die Abkühlungspolymerisation zunimmt, wurde der den langgestreckten Molekeln entsprechende Wert a = 4 genommen und das n in der gleichen Weise bestimmt. Die tabellierten Werte von n gehorchen der Beziehung

$$n = \frac{5{,}45 \cdot 10^2}{T - 270}. \qquad [11]$$

Die Fließeinheitslänge ist der Temperatur umgekehrt proportional. Extrapoliert man die Formel [11] auf den Siedepunkt des Selens, dann erhält man n = 0,8, also angenähert rein monomeres Selen. Da andererseits die auf die gleiche Temperatur extrapolierte Schmelzviskosität 2 Centipoise er-

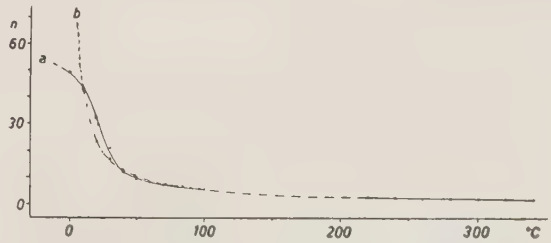

Abb. 3 Anzahl der Selenatome in einer Fließeinheit a) nach Tab. 2; b) nach Formel [11]

gibt — einen Wert, der einer 1-atomigen, nichtassoziierten Flüssigkeit entspricht —, erscheint das Ergebnis zufriedenstellend.

Abb. 3 zeigt die Zunahme der Länge der Fließeinheit infolge von Abkühlungspolymerisation unterhalb des Schmelzpunktes bis zur Einfriertemperatur. Natürlich ist die Aussage der Formel [11], die Fließeinheit werde bei 270° K unendlich groß, falsch. Es ist vielmehr zu erwarten, daß ihre Größe oberhalb der Einfriertemperatur einem endlichen Grenzwert zustrebt, der im Gebiet des amorphen Festkörpers erreicht wird. Formel [11] ist nicht in der Lage, diese Beschreibung zu leisten, weil sie aus einer Gleichung abgeleitet wurde, die vom flüssigen Zustand ausgeht. Es ist daher besser, für dieses Gebiet zur Berechnung von n zu einer Formulierung überzugehen, welche den kristallinen festen Körper als Ausgangspunkt einer Viskositätsbeschreibung wählt.

Das Gebiet des amorphen Festkörpers

Eine solche Theorie der Viskosität des amorphen Festkörpers hat Kochendörfer (17) auf Grund einer Vorstellung über die Plastizität der Kristalle entwickelt. Er leitet vorerst nur für kugelförmige Molekeln eine Beziehung zwischen dem Logarithmus der Viskosität und der Temperatur ab, die den Schubmodul G und das Molekularvolumen V_m enthält.

$$\log \eta = \log \left(5{,}8 \cdot 10^{-5} \frac{T}{V_m} \right) + 6{,}61 \cdot 10^{-10} \frac{V_m G}{T}. \qquad [12]$$

Es wurde daher der Versuch unternommen, diese Formel so anzusetzen, daß sie auch für Polymere, deren Fließeinheiten aus n Kettengliedern bestehen, zutrifft. Setzt man für den auf Schub beanspruchten Kristall für jede Seitenlänge und die Gitterkonstante das n-fache des Wertes für eine Molekel ein, ergibt sich, da auch das Potential gegen Tangentialverschiebungen die neue Periode $n\lambda$ erhält:

$$\log \eta = \log \left(5{,}8 \cdot 10^{-5} \frac{T}{n\, V_m} \right) + 6{,}61 \cdot 10^{-10} \frac{n\, V_m G}{T}. \qquad [13]$$

Hieraus läßt sich die Länge der Fließeinheit für den festen Zustand bestimmen. Für den Schubmodul wurde nach U. O. Vonwiller (18) der Wert

$$G = \frac{E}{3} = 1{,}63 \cdot 10^{10}\ \mathrm{dyn/cm^2} \quad \text{bei } 21^\circ \mathrm{C},$$

für das Molvolumen nach G. Borelius (19)

$$V_M = 18{,}4$$

eingesetzt. Damit ergibt sich die Fließeinheit zu

$$n = 29 \quad \text{bei } 21^\circ \mathrm{C} = 284^\circ \mathrm{K}.$$

Wie man in Abb. 3 und Tab. 2 sieht, stimmt dieser Wert gut mit den anderen Fließeinheitslängen überein.

Erklärung der drei Bereiche mit einem Modellgitter

Mit einem einfachen Modell läßt sich eine anschauliche Beziehung zwischen der Viskosität und den drei vorhin beschriebenen Bereichen herstellen.

Betrachtet man die rotierenden, „flüssigen" Molekeln als Bestandteile der flüssigen Phase, die nicht angeregten, „eingefrorenen", hingegen als der festen zugehörig, so kann man die Annahme machen, daß die Viskosität im Einfriergebiet sich nach der von Powell (20) für die Viskosität einer Mischung zweier Flüssigkeiten angegebenen Formel verhält. Sie lautet:

$$\log \eta_m = a_1 \log \eta_1 + a_2 \log \eta_2. \qquad [14]$$

Man benötigt zu ihrer Auswertung die Viskosität am Schmelzpunkt als Grenzwert für die Flüssigkeitsviskosität $\log \eta_1$ und die Grenzviskosität im Zustand des amorphen Festkörpers $\log \eta_2$. Ihre entsprechenden Werte sind etwa:

$$\log \eta_1 = 1{,}4; \quad \log \eta_2 = 20.$$

Tabelle 3
Prozentsatz fließfähiger Molekeln im glasigen Selen

t° C	log η	%
0	18,2	10,2
10	17,4	14,0
20	16,0	21,6
30	13,1	37,0
40	10,8	49,6
50	9,4	57,0
60	8,4	62,6
70	7,4	68,0
80	6,6	72,0
90	6,0	75,5
100	5,5	78,2

In Tab. 3 ist der nach [14] gefundene Prozentsatz flüssiger Molekeln aufgezeichnet. Die „flüssigen" und „eingefrorenen" Atome bilden einen Mischkristall, da die Nahordnung in der Flüssigkeit in Schmelzpunktsnähe und noch stärker im unterkühlten Zustand quasikristallin ist. Wählt man als Modell wegen seines einfacheren Aufbaus ein

kubisches an Stelle des Selen-Gitters — der Übergang zu einem anderen ändert nichts Grundsätzliches —, so läßt sich für jede Temperatur ein Mischkristall mit der aus Tab. 3 zu entnehmenden Zusammensetzung aufbauen. Ferner sei vereinfachend angenommen, daß sich die Raumbeanspruchung des einfrierenden polymerisierenden Selens nur geringfügig ändert, so daß man den Einfluß der Abkühlungspolymerisation auf das Volumen vernachlässigen kann.

Denkt man sich nun in den Gittermodellen die angeregten Atome als weiße und die eingefrorenen als schwarze Kugeln dargestellt, so ergeben sich, da nur die weißen Kugeln ihre Plätze miteinander vertauschen können, folgende Modellgruppen:

A: weniger als 25% weiße Kugeln. Die weißen Kugeln sind völlig von schwarzen Kugeln eingeschlossen und daher zum Platzwechsel unfähig.

B: 25—50% weiße Kugeln. Die weißen Kugeln haben eindimensionale Bewegungsmöglichkeiten.

C: mehr als 50% weiße Kugeln. Die weißen Kugeln besitzen freie Platzwechselmöglichkeiten nach allen drei Richtungen des Raumes.

Die Aussagen über die Beweglichkeiten der weißen Kugeln ergeben die Möglichkeit, diesen Modellen Zustände zuzuordnen. Bei Bezug auf eine glasig erstarrende Flüssigkeit wäre

A: der Zustand des amorphen festen Körpers;

B: der Einfrierbereich;

C: der flüssige Zustand.

Die diesen Prozentsätzen an schwarzen und weißen Kugeln (den eingefrorenen und flüssigen Molekeln) entsprechenden Temperaturen sind aus der Tabelle 3 zu entnehmen. Für die drei Bereiche A, B, C ergeben sich dann folgende Temperaturintervalle:

A: unterhalb 22° C;

B: von 22—40° C;

C: oberhalb 40° C.

Das gleiche Ergebnis hatte aber bereits die eingangs nach Le Chatelier (7) vorgenommene empirische Beschreibung [1] der Resultate ergeben. Wiederum zeigt sich das interessante Ergebnis, daß die Einfriertemperatur als Intervallmitte des Einfrierbereiches anzusehen ist, denn dem mittleren Prozentsatz dieses Bereiches im Gittermodell — 63% schwarzen (eingefrorenen) und 37% weißen Kugeln — entspricht eine Temperatur von etwa 30° C, die volumetrisch gefundenen Einfriertemperatur.

Versuch einer empirischen Beschreibung des gesamten Kurvenverlaufs

Den Ausgangspunkt für eine empirische Beschreibung des gesamten Kurvenverlaufs bildet der Ansatz von Batschinsky unter Berücksichtigung der Aussagen von Eyring über das freie Volumen einer Flüssigkeit und der Fließeinheitsgröße n nach Ewell. Der Ansatz von Batschinsky (21) lautet:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}. \qquad [15]$$

Hierbei sind c und ω empirisch zu bestimmende Konstanten, wobei Batschinsky ω als Mittelwert des spezifischen Volumens des Kristalls und der Flüssigkeit am Schmelzpunkt fand. Das „freie Volumen" v_f ist nach Eyring und Hirschfelder (22) die Differenz zwischen dem Nullpunktsvolumen der Flüssigkeit, wenn sich die Wirkungssphären der Molekeln gegenseitig berühren, und demjenigen Volumen, welches sie infolge der Oszillation der Molekelschwerpunkte bei einer bestimmten Temperatur einnehmen.

Für eine Beschreibung des amorphen Festkörpers ist es jedoch unbedingt erforderlich, zwischen dem freien Volumen eines kristallinen und eines amorphen Festkörpers zu unterscheiden. Betrachtet man den letzteren als einen total fehlgeordneten Kristall, dann muß man zu dem freien Volumen des Kristalls noch dasjenige addieren, welches durch die Unordnung der Molekeln zusätzlich hinzukommt und das im Vergleich zum Kristall größere Volumen des Glases bewirkt. Als freies Volumen im amorphen Festkörper wurde deshalb das Volumen des Glases abzüglich des Kristallvolumens am absoluten Nullpunkt definiert. Berechnet man nach dieser Methode das freie Volumen glasigen Selens, dann erhält man unter Benutzung des Wertes von Borelius (19) für das Volumen am absoluten Nullpunkt ($v_0 = 0{,}202$) und der von ihm zusammengestellten spezifischen Volumina glasigen Selens die Werte der Tabelle 4.

Das freie Volumen ist jedoch, wie die vorangehenden Darlegungen beweisen, nicht die einzige Veränderliche, welche die Viskosität einer glasig erstarrenden Flüssigkeit beschreibt. Der wesentliche Einfluß der Ab-

Tabelle 4
Freies Volumen glasigen Selens

t° C	v_f
0	0,0275 cm³
10	0,0279
20	0,0282
30	0,0286
40	0,0297
50	0,0307
60	0,0317
70	0,0327
80	0,0338
90	0,0349
100	0,0360
220	0,0487
240	0,0510
260	0,0530
280	0,0550
300	0,0570
320	0,0595
340	0,0620

kühlungspolymerisation muß ebenfalls in einer Zustandsvariablen seinen Ausdruck finden. Das Molekulargewicht ist als solche nur wenig geeignet, da nicht die polymere Kette als Ganzes fließt, sondern nur Teile von ihr, die Fließeinheiten. Weiterhin muß die Struktur der Makromolekel berücksichtigt werden, denn je nachdem, ob die Kette linear oder verzweigt, gestreckt oder geknäuelt ist, wird das Gewicht der Fließeinheit unterschiedlich sein; wächst doch beispielsweise die Viskosität linearen Selenglases nach Tammann (23) 10-mal so rasch an wie die von verzweigtem Silikatglas. Die Viskosität wurde deswegen als eine Funktion des neu definierten freien Volumens v_f, der Fließeinheit n und eines Strukturfaktors a betrachtet. Setzt man

$$\eta = k \frac{n^a}{v_f}, \qquad [16]$$

so lassen sich a und die Konstante k aus den gemessenen η-Werten der Tabelle bestimmen. Man erhält

$$\eta = 4 \cdot 10^{-5} \frac{n^{12,5}}{v_f}. \qquad [17]$$

Mit dieser Formel ist es möglich, das Viskositätsverhalten vom Festkörper bis zur Flüssigkeit zu beschreiben. In der Flüssigkeit ist $n = 1$, im Einfrierbereich steigt n stark an, und die Viskosität nimmt dementsprechend bedeutend zu. Im Festkörper hat n einen konstanten Endwert, die Viskositätsänderung mit der Temperatur wird darum in diesem Zustandsgebiet geringfügig.

Weiterhin ist es ein Vorteil der Gleichung [15], daß sie es ermöglicht, Viskositäten im Festkörperbereich extrapolatorisch zu berechnen, da der einzige veränderliche Parameter des Festkörperzustandes, das freie Volumen, in diesem Gebiet bekannt und stets endlich ist. Die bisher benutzten Gleichungen ergaben hingegen unendliche Viskositäten, was den Tatsachen nicht gerecht wird. Belastet man beispielsweise einen Stab aus Fensterglas bei Zimmertemperatur in der Mitte bei Einspannung seiner Enden, dann biegt der Stab sich im Laufe der Zeit durch. Seine Molekeln sind also auch einige hundert Grad unter der Einfriertemperatur, im Bereich des amorphen Festkörpers, echt geflossen.

Die Erprobung der drei Meßverfahren dieser Arbeit begann mit der Methode des gezogenen Stabes, die von Jenckel (2) ausführlich beschrieben wird. Infolge der anfänglichen Überlagerung einer elastischen Dehnung über den Fließvorgang sind zur Erreichung eines konstanten Endfließwertes lange Meßzeiten im Gebiet niedriger Zähigkeit erforderlich, denen beträchtliche Dehnungen entsprechen. Da in die zur Berechnung von η dienende Formel die Querschnittsbelastung des Stabes eingeht, sich diese aber stetig bei der Dehnung ändert, wurde als erstes die Messung für konstante Querschnittsbelastung eingerichtet und weiterhin eine Ablesevorrichtung für kontinuierliche Längenänderungsmessungen bis zu einigen hundert Prozent konstruiert.

Die Prüfung der Querschnittsbelastungsabhängigkeit der Viskosität ergab bei 40° C im Bereich von 0—1000 g/mm² eine geringe Zunahme der Viskosität mit steigender Belastung. Es wurde die Belastung von 50 g/mm² bis zu 25° C Meßtemperatur herab gewählt, weiter unterhalb erwiesen sich 500 g/mm² der Zeitersparnis wegen als erforderlich. Die Probestäbe hatten eine Länge von 3 cm und einen Durchmesser von 0,6 cm. Sie wurden in einer zerlegbaren, innen angerußten Messingform gegossen. An ihren Stirnflächen wurden sie vorsichtig auf blanke, mit Haken versehene Messingplättchen aufgeschmolzen und in den thermokonstanten Dehnungsmesser eingesetzt. Auf diese Weise ergaben sich stets wohldefinierte Längen. Der Meßbereich dieses Verfahrens liegt zwischen $9 \leq \log \eta \leq 15$. Die obere Grenze des Meßintervalls wird durch die außerordentlich anwachsende Meßzeit, die untere dagegen durch ihre schnelle Abnahme bedingt, wodurch in beiden Fällen eine Ablesung unmöglich wird.

Für geringe Viskositäten etwa ab $\log \eta = 10$ nimmt man daher zweckmäßiger das Rotationsviskosimeter in der von Umstätter (24) benutzten Form. Die dort beschriebene Apparatur wurde nur dahingehend geändert, daß die Temperaturkonstanz durch elektrische Heizeinrichtungen verbessert und über größere Temperaturbereiche ausgedehnt wurde. Des Anschlusses an die vorige Methode wegen wurde eine Belastung von 100 g gewählt, wodurch sich bei beiden Verfahren die gleiche Tangentenspannung ergab. Der Bereich von $9 \leq \log \eta \leq 10$ wurde nach beiden Verfahren durchmessen und eine vollkommene Übereinstim-

mung der Meßwerte festgestellt. Die Viskositätskurve konnte deshalb um den Meßbereich dieser Methode $5 \leq \log \eta \leq 10$ erweitert werden.

Für Messungen oberhalb $\log \eta = 14$ ist vor allem das Torsionsviskosimeter nach Hettwer (25) geeignet, in das man einen Selenstab von 25 cm Länge und 2 mm Durchmesser einsetzt, den man durch vorsichtiges Ausziehen eines der vorher benutzten Normalstäbe erhält. Die Apparatur wurde für geringste Winkelausschläge erschütterungsfrei eingerichtet und für Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur in einen Luftthermostaten eingebaut. Im Überschneidungsintervall von $14 \leq \log \eta \leq 15$ mit der Methode des gezogenen Stabes wurde wiederum eine völlige Übereinstimmung der Werte erzielt. Dabei ist zu bemerken, daß die Messungen bei niedrigen Temperaturen recht langwierig sind; die Bestimmung eines einzigen Punktes erstreckte sich über viele Wochen.

Die drei Verfahren ergeben Absolutwerte der Viskosität; die völlige Übereinstimmung der Meßwerte in den doppelt durchmessenen Intervallen spricht für ihre Zuverlässigkeit.

Zusammenfassung

1. Es wird die Viskosität glasigen Selens von 0—100° C nach der Methode des gezogenen Stabes, in einem Torsions- und einem Rotationsviskosimeter gemessen. Die Brauchbarkeit des Anschlusses der drei Verfahren aneinander ergibt sich durch die Übereinstimmung der Ergebnisse im doppelt durchmessenen Temperaturintervall.

2. Die experimentell gefundene Viskositäts-Temperaturkurve zeigt drei Abschnitte:

a) das Gebiet des amorphen Festkörpers: $t < 20^0$ C

b) den Einfrierbereich: 20^0 C $< t < 45^0$ C

c) das Gebiet der normalen Flüssigkeit: $t > 45^0$ C.

3. Diese drei Gebiete kommen in einer von Le Chatelier gegebenen doppeltlogarithmischen Darstellung klar zum Ausdruck.

4. Die mathematische Beschreibung des einer normalen Flüssigkeit gegenüber abnormen Viskositätsanstieges im Einfriergebiet gelingt unter der Annahme der Abkühlungspolymerisation. Es wird eine funktionelle Abhängigkeit der Länge der Fließeinheit von der Temperatur gegeben.

5. Die im Einfriergebiet gemessenen Werte werden als mittlere Viskositäten fließfähiger und eingefrorener Molekeln angesehen. Es werden unter der Annahme einer Grenzviskosität für den flüssigen und festen Zustand die prozentualen Anteile dieser beiden Arten von Molekeln berechnet.

6. An einem einfachen Gittermodell wird gezeigt, wie die in [2] gefundenen Bereiche sich aus den Bewegungsmöglichkeiten der „flüssigen" Molekeln im Verbande der „eingefrorenen" ergeben.

7. Mit Hilfe der Fließeinheit und eines neu definierten „freien Volumens" wird die Viskosität vom Festkörpergebiet bis zum Siedepunkt durch eine empirische Formel beschrieben.

8. Abschließend wird die Meßmethodik kurz geschildert.

Literaturverzeichnis

1) Dobinsky, S. und J. Weselowski, zitiert nach Gmelin, Bl. Acad. Polon., **A 1937,** 9.

2) Jenckel, E., Z. Elektrochem. u. angew. phys. Chem. **43,** 796 (1937).

3) Tammann, G., Der Glaszustand, 47 (Leipzig 1933).

4) Wolarowitsch, M. P., J. Soc. Glass Techn. **20,** 139 (1936).

5) Stott, V. H., E. Irwine und D. Turner, Proc. Roy. Soc. **108 A,** 154 (1925).

6) Parks, G. S., J. D. Reagh, J. Chem. Phys. **5,** 364 (1937).

7) Le Chatelier, H., C. R. **179,** 718 (1924).

8) Tammann, G. und A. Kohlhaas, Z. anorg. allg. Chem. **182,** 49 (1929).

9) Eyring, H., J. Chem. Phys. **4,** 283 (1936).

10) Ewell, R. H., J. Appl. Phys. **9,** 252 (1938).

11) Flory, P. J., J. Amer. Chem. Soc. **62,** 1057 (1940).

12) Briegleb, G., Z. phys. Chem. **A 144,** 321 (1929).

13) Tammann, G. und W. Hesse, Z. anorg. allg. Chem. **156,** 245 (1926).

14) Stranski, I. N., Kaishew und Krastanow, Z. Krist. **88,** 329 (1934).

15) Prins, J. A. und W. Dekayser, Physica **4,** 900 (1937).

16) Neumann, K. und E. Lichtenberg, Z. phys. Chem. **A 184,** 98 (1938).

17) Kochendörfer, A., Z. Naturforsch. **3a,** 329 (1948).

18) Vonwiller, U. O., zit. n. Gmelin, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales, **53,** 141 (1919).

19) Borelius, G. und K. A. Paulson, Ark. f. mathematik, astr. och fysik **33 A,** 1 (1946).

20) Powell, R. E., W. E. Roseveare und H. Eyring, Ind. Eng. Chem. **33,** 430 (1941).

21) Batschinsky, A., Z. phys. Chem. **A 84,** 643 (1913).

22) Eyring, H. und J. Hirschfelder, J. Phys. Chem. **41,** 249 (1937).

23) Tammann, G. und E. Jenckel, Z. anorg. allg. Chem. **191,** 122 (1930).

24) Umstätter, H., Koll. Beih. **39,** 265 (1934).

25) Hettwer, F., Akad. Wiss. Wien **134,** IIa, 51 (1925).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren

Teil I: Distyrol und ein hochpolymeres Styrol

Von K. Ueberreiter und S. Nens

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1951)

Einleitung

In einer früheren Arbeit (1) wurde die Wärmeleitfähigkeit von kristallinen Substanzen aus Messungen der spezifischen Wärme, des spezifischen Volumens und der Temperaturleitfähigkeit berechnet. Die indirekte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus diesen drei Meßgrößen hat der direkten Messung gegenüber den Vorzug, daß sie kleine Temperaturintervalle zu bearbeiten gestattet, während bei einer stationären Messung ein größeres Temperaturgefälle nicht zu umgehen ist. Die gleiche Methodik wurde in der vorliegenden Arbeit auf zwei Polystyrole angewendet. Die Ergebnisse sollen im folgenden qualitativ geschildert werden; Messungen an weiteren Polystyrolen werden im 2. Teil quantitative Beziehungen bringen.

Gewinnung der Hochpolymeren

Zur Gewinnung von zwei Polymeren extrem unterschiedlichen Polymerisationsgrades wurde höchstgereinigtes monomeres Styrol in Bombenrohren bei etwa 300° C thermisch polymerisiert, das entstandene Polymerisat in Äther gelöst und durch Fällung mit Methanol in 10 Fraktionen geteilt. Die erste Fraktion mit den höchstmolekularen Produkten wurde durch Wiederauflösen in Methyläthylketon und Fällen mit Methanol mehrfach gereinigt und im Vakuum bei 60° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung ergab in Benzol ein Molekulargewicht von 3370, entsprechend einem Polymerisationsgrad von 33.

Aus der letzten Fraktion, welche die kürzesten Ketten enthielt, wurde durch Destillation im Vakuum rohes trimeres und dimeres Styrol gewonnen. Das durch zweimalige vorsichtige Rektifikation des Rohproduktes erhaltene Distyrol hatte einen Siedepunkt von 110° — 115° C bei 1 mm und ergab ein Molekulargewicht von 207,5 (theoretischer Wert: 208,5).

Meßmethodik

Spezifisches Volumen v

Zur Messung des spezifischen Volumens wurde eine weiterentwickelte Dilatometer-Methode (2) benutzt. Die Volumenmessungen des Distyrols waren wegen der tiefen Lage der Einfriertemperatur bei —60° C sehr schwierig und wurden einer anderen Arbeit (3) entnommen.

Spezifische Wärme c_p

Die spezifische Wärme wurde nach einer bereits früher beschriebenen Methode bestimmt (1), welche aber auf hohe und tiefe Temperaturen anwendbar gestaltet werden mußte. Zwei übereinander angeordnete, elektrisch geheizte Thermostaten aus Aluminium hielten die Temperaturintervalle mit ganz besonders empfindlicher Thermoschaltung konstant. Für jeden Temperaturbereich wurde eine passende Außentemperatur gewählt: Für höchste Temperaturen ein Wärmeschutzmantel aus Isoliermaterial, für Bereiche oberhalb der Zimmertemperatur ein Wasserkühlmantel und für Tieftemperaturgebiete ein mit flüssiger Luft automatisch auf gewünschter Temperatur gehaltener Kühlmantel.

Die Fehler der Apparatur waren in den verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedlich hoch:

c_p	+150	+100	+50	—50	—100° C
cal/g	± 0,005	± 0,004	± 0,002	± 0,006	± 0,009

Temperaturleitfähigkeit a

Die Temperaturleitfähigkeit wurde ebenfalls nach der in (1) geschilderten Methode bestimmt, wobei die Thermostatenanordnung in der soeben beschriebenen Art abgeändert und damit für alle Temperaturbereiche brauchbar gestaltet wurde. Die Meßgenauigkeit in den verschiedenen Temperaturintervallen betrug:

a	+100	+50	—50	—100° C	
cm^2/sec	± 0,005	± 0,002	± 0,008	± 0,002	$\cdot 10^{-3}$

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde aus den drei Meßgrößen c_p, a und v nach der Formel

$$\lambda = \frac{a \cdot c_p}{v}$$

berechnet. Der Meßfehler berechnet sich aus den obigen Daten zu

λ	+100	+50	—50	—100° C	
$\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}$	± 0,06	± 0,04	± 0,04	± 0,06	$\cdot 10^{-4}$

Meßergebnisse

Die Volumen-Temperaturkurve des Distyrols wurde einer Arbeit entnommen, welche

über die quantitativen Zusammenhänge der Volumina und Einfriertemperaturen mit der Kettenlänge berichtet (3); die Volumen-Temperaturkurve des Polystyrols vom Polymerisationsgrad (P) 33 wurde neu aufgenommen. Sie zeigt die bekannte Charakterisierung der Einfriertemperatur als Schnittpunkt der Kurvenäste im festen und fixiert-flüssigen Zustand.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zeigt Abb. 1. Ähnliche Kurven wurden von Tammann und Elsner, v. Grownow (4), Simon (5) und Parks, Thomas und Light (6) für niedrigmolekulare Gläser gefunden, während vom Polystyrol bislang nur eine Kurve von Stull (7) veröffentlicht wurde, die in groben Zügen den Kurven der Abb. 1 ähnelt.

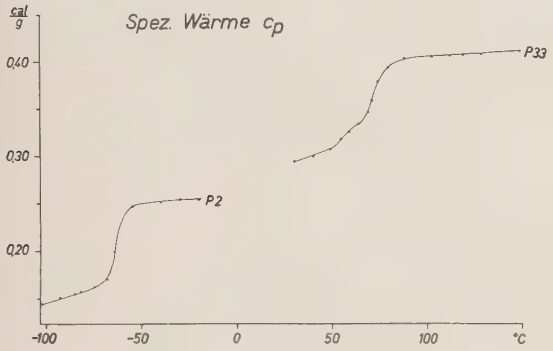

Abb. 1 Spezifische Wärme c_p von Distyrol P 2 und Polystyrol P 33

Der Übergang vom festen in den fixiert flüssigen Zustand äußert sich in einem Sprung auf der c_p-Kurve im Einfrierbereich. Für die Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von der Temperatur wurde der in Abb. 2 gezeigte Verlauf gefunden.

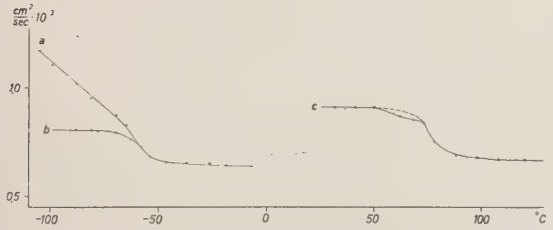

Abb. 2 Temperaturleitfähigkeit a von a) kristallinem, b) amorphem Distyrol P 2; c) Polystyrol P 33

Vergleichbare Messungen anderer Autoren liegen bisher noch nicht vor. Die große Empfindlichkeit der Temperaturleitfähigkeit für molekulare Störungen bringt es mit sich, daß sie bereits 20° unterhalb der Einfriertemperatur bei höhermolekularem Styrol etwas abzunehmen beginnt, um dann im Einfrierintervall sprunghaft abzufallen. — Das dimere Styrol zeigt im festen Zustand zwei Kurvenäste, die folgendermaßen erhalten wurden: Die vom thermischen Gleichgewicht ausgehende Messung erfordert eine lange Lagerung der Probe bei der gewünschten Meßtemperatur. Die nach dieser Wartezeit erhaltenen Werte bilden den oberen Teil der Kurve. Schreckt man hingegen zum Zwecke des amorphen Erstarrens das Distyrol mit flüssiger Luft ab und beläßt es dann nur so lange bei der Meßtemperatur, wie zur Herstellung einer gleichmäßigen konstanten Temperaturverteilung unbedingt erforderlich ist, so erhält man den unteren Zweig der Kurve. Es ist daher der untere Teil der Kurve dem amorphen Zustand, die obere Kurve hingegen einem teilweise kristallinen zuzuordnen. Die kristalline Phase äußert sich auch in einer Trübung des Stoffes. Gerade diese zwei Teile der Temperaturleitfähigkeitskurve sind aber besonders interessant, weil sie die Abhängigkeit dieser Meßgröße von der molekularen Ordnung zeigen. Die Kristallisationstendenz nimmt unterhalb von —90° C so zu, daß während der Messung der Prozeß fortschreitet und daher keine zuverlässigen Werte mehr gemessen werden können.

Errechnet man aus den drei Größen die Wärmeleitfähigkeit, so ergibt sich ein äußerst wichtiges, bislang unbekanntes Ergebnis. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt im Zustand des amorphen Festkörpers mit steigender Temperatur zu, wie Abb. 3 zeigt, um oberhalb der Einfriertemperatur im Zustand der fixierten Flüssigkeit wieder abzunehmen. Die λ-T-Kurve durchläuft ein Maximum. Im folgenden soll eine qualitative vorläufige Deutung der Befunde gegeben werden; eine

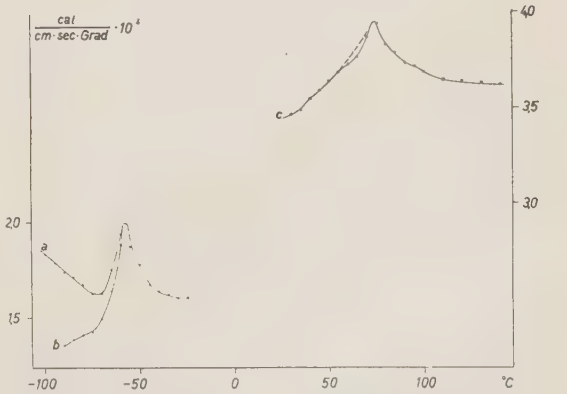

Abb. 3 Wärmeleitfähigkeit λ von a) kristallinem, b) amorphem Distyrol P 2; c) Polystyrol P 33

quantitative Abhängigkeit, besonders vom Polymerisationsgrad, wird im zweiten Teil der Arbeit gegeben werden.

Deutung der Meßergebnisse

Die Unstetigkeiten auf den Kurven der oben gemessenen Eigenschaften sind eng mit dem Übergang fest-flüssig eines amorphen Körpers bei der Einfriertemperatur verknüpft. Es soll daher zuerst eine kinetische Betrachtung dieses Überganges versucht werden.

Thermische Bewegungen von kleinen Molekeln

Die Energie von Molekeln eines leicht zu einer Flüssigkeit zu kondensierenden Gases wird oberhalb der kritischen Temperatur hauptsächlich aus translatorischer und Rotations-Energie bestehen, abgesehen von der Energie der inneren Schwingungen, deren Betrachtung zurückgestellt werden soll. Bei der Siedetemperatur und bei weiterer Abkühlung wird zuerst eine Entartung der Translationsbewegung in Schwingungen der Molekelschwerpunkte eintreten, wobei noch ein außerordentlich häufiger Platzwechsel die Regel ist. Bei weiterhin abnehmender Temperatur und zunehmender Ordnung werden die zwischenmolekularen Kräfte zu stärkerer Wirksamkeit kommen, was noch besonders dadurch betont wird, daß man wie im Gas eine Energieverteilung annehmen muß. Die zwischenmolekularen Kräfte werden deshalb besonders zwischen den energiearmen Molekeln wirksam werden und deren Rotationsfähigkeit stark behindern. Unterschreitet daher die kinetische Energie einer solchen Molekel einen bestimmten Betrag, dann wird die Rotation einschlafen [Tammann (8)]. Die in bestimmten Richtungen des Raumes in Abhängigkeit von Gestalt und chemischem Aufbau unterschiedlichen zwischenmolekularen Kräfte werden ein Aneinanderhaften der energiearmen, rotationslosen Molekeln bewirken. Diesen Vorgang kann man Abkühlungspolymerisation (9) nennen; sie ist reversibel.

Bei räumlich und besonders elektrisch sehr regelmäßig gebauten Molekeln werden die Abkühlungspolymerisate geordnet sein und deshalb in der Nähe des Schmelzpunktes eine Kristallisation, weil eindimensional vorbereitet, erleichtern. Bei unregelmäßig gebauten Molekeln oder bei einer Mischung von vielen Molekelarten werden auch die Abkühlungspolymerisate äußerst unregelmäßig ausfallen, insbesondere Verzweigungen und räumliche Netzwerke [(10), Abbild. 16] aufweisen, weshalb in der Nähe des Schmelzpunktes eine große Unordnung bei stark herabgesetzter Platzwechselmöglichkeit entsteht. Diese Substanzen neigen zum amorphen Erstarren; bei ihnen wird das räumliche Netzwerk immer engmaschiger, die in den Raummaschen eingeschlossenen energiereicheren, noch rotierenden Molekeln verlieren ihre Platzwechselmöglichkeiten, bis bei weiterer Unterkühlung auch ihr Energieinhalt den zu einer nun sehr erschwerten Rotationsbewegung nötigen unterschreitet. Die Substanz ist amorph (glasig) erstarrt. Der feste, ungeordnete Zustand ist dem in großer Ordnung abgekühlten kristallinen gleich, wenn die thermische Bewegung der Molekeln verglichen wird. Diese ist eine Schwingung um Mittelpunkte, die infolge der Unsymmetrie des Potentials sich bei Abkühlung einander nähern (Debye), was sich in weiterer, wenn auch schwächerer Volumenabnahme äußert (11), (12). Man muß das Glas oder den amorphen Festkörper als total fehlgeordneten Kristall betrachten*).

Zusammenfassend läßt sich für bei höheren Temperaturen monomere, also normale Flüssigkeiten sagen, daß der Übergang fest-flüssig in der Hauptsache durch das Einschlafen der in bezug auf die Achsenrichtungen in allen drei Richtungen des Raumes völlig freien Rotationsbewegung bewirkt wird. Rotationen um bestimmte, räumlich festliegende Achsenrichtungen sind, außer in den Abkühlungspolymerisaten, bei Einzelmolekeln auch unterhalb des Schmelzpunktes und der Einfriertemperatur möglich.

Bewegungszustände der Kettenglieder bei Hochpolymeren

Bei hochmolekularen Stoffen liegen die Verhältnisse ganz anders, weil der für niedrigmolekulare charakteristische Vorgang der Abkühlungspolymerisation wegfällt und durch das vorgebildete Vorhandensein der Makromolekeln völlig andersartige Bewegungen zustandekommen. Es sollen in diesem Falle umgekehrt die Bewegungen der Kettenglieder bei der Erwärmung von Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur geschildert werden.

*) Über seine Gleichgewichtslage siehe Simon (13).

Versuche einer genauen Beschreibung dieser „inneren" Bewegungen der Kettenglieder liegen bislang meines Wissens nicht vor. In früheren Arbeiten (14), (15), in denen das Einfrieren auf die Bewegungsänderung der einzelnen Kettenglieder und nicht, wie bis dahin angenommen wurde, auf das der gesamten Molekeln oder von Teilstücken zurückgeführt wurde, wird gleichfalls der Sammelbegriff „Kettengliedbeweglichkeit" benutzt, der von Kuhn (16) „Mikro-Brownsche Bewegung" genannt wird. Bunn (17) versuchte zuerst bei Kautschuk und Guttapercha Bewegungen aufzufinden, die eine freie Bewegung gewisser Kettenstücke gestatten, sog. „Wriggbewegungen". Jenckel (10) spricht ebenfalls allgemein von „innerer Beweglichkeit", schlägt aber für Polystyrol eine Rotation der Benzolringe vor [(10), Abb. 13]. Es soll daher im folgenden eine mehr ins einzelne vordringende Analyse versucht werden, wie man sich die bisher als „innere Beweglichkeit", „Mikro-Brownsche Bewegung" oder "chain vibration" summarisch benannte Art der Bewegungen der Kettenglieder vorstellen könnte.

Es steht bei Paraffinen und ihren homologen Polyäthylenen einwandfrei fest, daß die Form der Makromolekel eine mehr langgestreckte Kette ist. Diese ist auch im amorphen Zustand keineswegs besonders stark geknäuelt, ist es doch sehr schwierig, selbst hochpolymere Polyäthylene in den amorphen Festkörperzustand zu bringen; sie haben eine starke Kristallisationstendenz. Selbst ein Einblasen der geschmolzenen Stoffe in flüssige Luft kann oftmals ihre völlige Kristallisation nicht verhindern. Es muß daher gefolgert werden, daß eine Kette, die nur aus CH_2-Gliedern besteht, auch im amorphen Zustand innerhalb gewisser Bereiche langgestreckt ist, und daß außerdem die CH_2-Gruppen, die starke Neigung aufweisen, in der Kette in einer bestimmten Ebene zu liegen; sie möge Kettenebene heißen.

Betrachtet man die Bewegungen der CH_2-Gruppen im festen amorphen Zustand in Abhängigkeit von der Kettenlänge, so ergeben sich durch die Verlängerung der Kette wichtige Änderungen der Bewegung. Man nehme ein isoliert gedachtes Kettenglied — etwa eine Methanmolekel — und betrachte seine Schwingungen gegen die Nachbarn, so läßt sich feststellen, daß die Molekelschwerpunkte in allen drei Richtungen des Raumes gegeneinander schwingen können. Vergrößert sich die Kettenlänge, so verlieren die mittelständig gewordenen Kettenglieder sofort ihre Schwingungsfreiheitsgrade senkrecht zur Kettenebene, wenigstens unterhalb der Einfriertemperatur. Die Schwingung in Richtung der Kette hört, bezogen auf eine CH_2-Gruppe, ebenfalls auf; die Schwingung der gesamten Makromolekeln in dieser Richtung nähert sich mit wachsender Kettenlänge schnell der Null. Es bleibt also unterhalb der Einfriertemperatur nur die Schwingung senkrecht zur Längserstreckung der Kette und in Richtung der Kettenebene übrig.

Diese Schwingung hat aber eine elastische Verzerrung der Valenzwinkel der C-C-Kette zur Folge, wozu es eines hohen Energiebetrages bedarf. Man muß sich deshalb weiterhin vorstellen, daß die Schwingungen der Kettenglieder bedeutend stärker miteinander gekoppelt sind als in normalen niedrigmolekularen Stoffen. Das wird in dieser Arbeit experimentell dadurch bestätigt, daß die Wärmeleitfähigkeit mit dem Polymerisationsgrad stark zunimmt. Es wird deshalb der momentane Schwingungszustand benachbarter Kettenglieder sich äußerst ähneln, d. h. die momentane Schwingungsrichtung wird die gleiche sein und nur die beiden Amplituden der nächsten Nachbarn sich um einen äußerst geringen Betrag unterscheiden. Auf diese Weise kommt eine große Beweglichkeit ohne Beanspruchung der Valenzwinkel zustande.

Der geringfügige Unterschied im Schwingungszustand zweier benachbarter Kettenglieder hat eine Ausbildung von stehenden Wellen auf der Makromolekel zur Folge, deren Knotenpunkte zwar wandern, deren Anzahl pro Kette aber bei einer bestimmten Temperatur konstant bleiben wird. Diese Knotenpunkte stellen Haftstellen zu benachbarten Ketten dar; es sind diejenigen Punkte, welche die Struktur „fixieren" (18). Die Ketten werden also unterhalb der Einfriertemperatur schlängelnde Bewegungen in der Kettenebene ausführen. — Die zwangsläufige Forderung einer stärksten Kopplung der Bewegungen der Kettenglieder bildet auch den Schlüsel zur Erklärung des schnellen inneren Energietransportes in Makromolekeln.

Bei weiterer Erwärmung werden die Amplituden der Schwingung, also auch die Wellenberge und -täler, zunehmen und bei der Einfriertemperatur insofern einen kriti-

schen Wert erreichen, als sie eine Kollision mit den Gruppen benachbarter Makromolekeln bewirken. Es wird eine seitliche Abdrängung der schwingenden Gruppen eintreten, die eine Anregung der Schwingungsbewegung auch senkrecht zur Kettenebene bewirkt. Aus der linearen Schwingung in der Kettenebene wird eine Drillschwingung.

Die Drillschwingung erfordert ebenfalls einen sehr großen Energiebetrag zur Anregung, da sie auf eine Kettenverkürzung hinarbeitet, d. h. erneut gegen ein hohes elastisches Potential anläuft. Die Drillschwingung eines Kettengliedes wird wiederum nur dadurch möglich sein, daß der Schwingungszustand seiner beiden nächsten Nachbarn sich von seinem eigenen nur geringfügig unterscheidet; das aber gerade wurde bereits für die Bewegungen unterhalb der Einfriertemperatur gefordert und als stehende Welle auf der Makromolekel beschrieben. Die neue Forderung ist daher bereits erfüllt, eine zweite stehende Welle wird sich jetzt senkrecht zur Kettenebene und damit zur ersten Welle infolge der gekoppelten Drillschwingungen der bereits angeregten überlagern. Während unterhalb der Einfriertemperatur die Makromolekel nur in der Kettenebene schlängelnde Bewegungen ausführt, tut sie das oberhalb der Einfriertemperatur auch in der zur Kettenebene normalen Ebene. Die sich aus der Überlagerung ergebende Gesamtbewegung wird daher eine tordierende Bewegung sein.

Die Drillschwingung wird durch Substitution der CH_2-Gruppen bedeutend erleichtert [innere Weichmachung (19)], falls nicht durch Dipolwechselwirkung sekundär eine Versteifung der Kette eintritt (20, 21). Die seitlichen Substituenten bewirken einerseits eine Verkürzung der kritischen Schwingungsamplitude, andererseits erleichtern sie die neue Drillbewegung durch die Schleuderwirkung des Substituenten.

Aus Polyäthylen wird Kautschuk. Wenn sekundär die Seitengruppen sich polar beeinflussen oder durch flächenhafte Kohäsion sich gegenseitig festlegen (Polystyrolbenzolringe), tritt wieder sekundär eine Kettenversteifung ein (20). [Weitere zahlreiche Beispiele bei Jenckel (10)].

Die „innere Beweglichkeit" oder „Mikro-Brownsche Bewegung" der Kettenglieder des Polystyrols oberhalb der Einfriertemperatur wird daher in dieser Arbeit als stark gekoppelte Drillschwingung aufgefaßt. Eine Rotation der Benzolringe um ihre Achsen ist dabei nicht zu berücksichtigen, da sie sterisch unmöglich ist, wie man an einem Kugelkalottenmodell sich leicht klarmachen kann*).

Steigert man die Temperatur weiter, so nimmt die Amplitude der Drillschwingung zu, bis schließlich die kinetische Energie die Bindungsenergie überschreitet, die Bindung zerrissen wird und der Stoff sich zersetzt.

Kristallisiert ein Hochpolymeres, dann kann die Drillschwingung nur in den amorphen Bereichen oder, wenn diese nicht vorhanden, von den Endgruppen der Kette ausgehend erzeugt werden. Es erklärt sich auf diese Weise mühelos die starke Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Ordnung (Dehnung) beim Kautschuk oder anderen kristallisierbaren Polymeren.

Auswirkungen der Molekularbewegungen auf a, c_p und v

Temperaturleitfähigkeit a

Bereits in einer früheren Arbeit wurde die Temperaturleitfähigkeit a als ein Maß für die zwischenmolekulare Kopplung der Molekeln angesehen (1). Diese Deutung bewährt sich auch im vorliegenden Falle. Die Kopplung der Kettenglieder nimmt, wie die Temperaturleitfähigkeitskurve in Abb. 2 zeigt, beim hochpolymeren Styrol bereits erheblich unterhalb der Einfriertemperatur ab, besonders dadurch, daß die endständigen Gruppen thermisch leichter anregbar sind (3). Der sprunghafte Abfall im Einfriergebiet wird durch die Anregung der Drillschwingungen verursacht. Das Herausschwingen aus der Kettenebene vermindert offenbar die Symmetrie des Potentials infolge der gegenseitigen Wechselwirkung der Kettenglieder.

Interessanter noch sind die Temperaturleitfähigkeitswerte des Distyrols in seiner geordneten und ungeordneten Modifikation. Die starke Abnahme der Temperaturleitfähigkeit, also der Kopplung der Molekeln mit steigender Temperatur im kristallinen Bereich im Gegensatz zum amorphen ist auffallend. Im kristallinen festen Körper wird durch Erhöhung der Wärmeschwingung die Ordnung und damit Kopplung der Molekeln, die ordnungsabhängig ist (die Kräfte sind nicht temperaturabhängig), bedeutend stärker herabgesetzt als im amorphen Festkörper, wo an sich Unordnung herrscht, weshalb der Abfall bis zur Einfriertempe-

*) Siehe F. H. Müller [(22), Abb. 7].

ratur äußerst gering ist. Oberhalb derselben befinden sich natürlich beide Proben wieder im fixiert-flüssigen Zustand und ihre Kurven decken sich. Die Erhöhung des Absolutbetrages der Temperaturleitfähigkeit bei Verlängerung der Kette beweist die soeben geforderte innere Kopplung der Schwingungszustände der Kettenglieder zu Wellenzügen.

Spezifische Wärme c_p

Die Kurven der spezifischen Wärme in Abb. 1 zeigen den bekannten Sprung im Einfriergebiet. Er wird einerseits durch die Anregung der Rotation oder Drillschwingung verursacht, der Wärmebedarf ist jedoch beträchtlich höher, als zu erwarten wäre. Das kann, wie Simon (23) bei niedrigmolekularen Stoffen zeigt, auf einen zusätzlichen Energiebetrag für die Konfigurationsänderung nach Auslösung der Rotation beim Niedrigmolekularen zurückgeführt werden. Beim Hochpolymeren jedoch ist die Struktur — die Konfiguration — fixiert, sie kann nicht geändert werden, überhaupt nicht im vernetzten Stoff. Trotzdem zeigt die c_p-Kurve einen Sprung, der zwar größer ist, als zur Anregung eines neuen Freiheitsgrades benötigt wird, aber doch kleiner ist als beim Distyrol. Die Erklärung beruht auf dem hohen Energiebedarf, welcher zur Anregung der Drillschwingung erforderlich wird, welche die Kette zu tordieren versucht. Quantitative Beziehungen können aber erst im zweiten Teil der Arbeit an Hand von weiteren Meßresultaten gegeben werden.

Spezifisches Volumen v

Die Kurven des Volumens zeigen den bekannten Knick, der bei Niedrigmolekularen durch Rotation und bei Hochmolekularen, wie oben gezeigt, durch Einsetzen der Drillschwingung verursacht wird. Quantitative Zusammenhänge werden in (3) gegeben.

Wärmeleitfähigkeit

Es soll zunächst die Kurve der Wärmeleitfähigkeit des Distyrols in Abb. 3 in seiner amorphen und kristallinen Modifikation besprochen werden. Beide Kurven weisen ein bislang unbekanntes Maximum bei der Einfriertemperatur auf, wobei das Maximum der Kurve des kristallinen Stoffes auf die Beimengung von teilweise amorphen Anteilen zurückzuführen ist. Außerdem besitzt die kristalline Modifikation eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit und einen höheren Absolutbetrag der Wärmeleitfähigkeit als die amorphe. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von λ wurde bereits von Eucken (24) an niedrigmolekularen Stoffen gefunden und erklärt*). Eucken betrachtet die Unterschiede des Verhaltens der thermo-elastischen Wellen von einer dem Molekelabstand entsprechenden oder größeren Wellenlänge. Die letzteren sind äußerst stark von der molekularen Ordnung abhängig; die Wellen großer Wellenlänge interferieren in ungeordneten Phasen stark, weshalb sie im amorphen Körper wenig zum Wärmetransport beitragen können, dessen Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit liegt deshalb tiefer. Die Leitfähigkeit nimmt daher auch im kristallinen Stoff mit wachsender Temperatur ab, da die zunehmende Unordnung infolge der Wärmeschwingungen die Interferenz der elastischen Wellen mit einer den atomaren oder molekularen Abstand überschreitenden Wellenlänge verstärkt.

Im niedrigmolekularen amorphen Körper wird die Energie also von thermo-elastischen Wellen von kleinerer Wellenlänge übertragen. Es ist leicht einzusehen, daß diese Übertragung bei Erhöhung der Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur verbessert wird: Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit wachsender Temperatur. Bei der Einfriertemperatur wird nun die Rotation der Molekeln angeregt, welche eine starke Herabsetzung der Ordnung und damit der Molekelkopplung bewirkt, wie die sprunghafte Abnahme der Temperaturleitfähigkeit im Einfriergebiet zeigt. Diese Kopplungsverminderung überlagert sich der Leitfähigkeitsverbesserung durch Zunahme der „inneren Beweglichkeit". Es tritt bei der Einfriertemperatur zunächst ein starker Abfall ein. Mit weiter ansteigender Temperatur überwiegt dann allmählich der letztere Effekt, weshalb die Wärmeleitfähigkeit wieder anzusteigen beginnt, wie es allerdings auf den beiden oben gezeigten Kurven infolge ihrer geringen Ausdehnung noch nicht klar ersichtlich ist.

Die Kurve des polymeren Styrols in Abb. 3 zeigt das gleiche Maximum wie das des dimeren. Der Absolutbetrag der Wärmeleitfähigkeit ist aber bedeutend höher. Das ist jetzt verhältnismäßig einfach zu erklären. Auch im Polymeren wird, weil es amorph ist, der Anteil der durch thermo-elastische Wellen größerer Wellenlänge transportier-

*) Eucken (25) fand, daß Quarzkristall die Wärme bei 273° C etwa 5 mal besser als Quarzglas leitet und bei der Temperatur flüssigen Wasserstoffs etwa 500 mal besser.

ten Energie sehr gering sein. Durch die Forderung auf Ausbildung von Wellen auf den Makromolekeln infolge von stark gekoppelten Schwingungen ist die gesteigerte Wärmeleitfähigkeit durch Wellenzüge mit kleineren Wellenlängen gegenüber dem Dimeren zwanglos erklärt. Wiederum erleichtert die Zunahme dieser Bewegungen den Energietransport bis zum Maximalwert bei der Einfriertemperatur, wo dann infolge der Drillschwingungen, die jetzt einsetzen, die innere Kopplung herabgesetzt wird. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt zunächst stark ab. Bei Erhöhung der Temperatur überlagert sich dieser Wirkung jedoch wieder die bessere Transportmöglichkeit infolge gesteigerter Beweglichkeit, weshalb die Wärmeleitfähigkeit nach Durchlaufen eines Minimums wieder langsam ansteigt.

Der gestrichelt gezeichnete Teil der Kurve kurz vor der Einfriertemperatur würde denjenigen Verlauf beschreiben, der einträte, wenn nicht bereits unterhalb der Einfriertemperatur Drillschwingungen angeregt würden. Es handelt sich eben um einen Einfrierbereich und keine scharfe Temperatur. Andererseits aber kommen diese wenigen thermisch bereits höher angeregten „drillenden" Kettenglieder infolge der noch großen Anzahl von Knotenpunkten (Haftstellen) nur geringfügig zur Auswirkung. Das kann in großem Maße erst oberhalb der Einfriertemperatur geschehen.

Schluß

Es wurden in dieser Arbeit einige bislang unbekannte experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, deren Deutungsversuch zu einer Definition dessen geführt hat, was man bisher als „innere Beweglichkeit" der Kettenglieder in Makromolekeln summarisch beschrieben hat. Weitere Messungen an Polystyrolen liegen bereits vor und werden im zweiten Teil quantitativ ausgewertet.

Tabelle 1

Spezifische Wärme Polystrol P 33

t °C	$c_p\left(\frac{cal}{g}\right)$	t °C	$c_p\left(\frac{cal}{g}\right)$
30	0,295	79	0,395
40	0,305	88	0,405
49	0,315	103	0,4075
54	0,320	112	0,408
59	0,3275	119	0,409
64	0,335	129	0,410
69	0,342	152	0,413
71	0,360	166	0,417
74	0,380		

Tabelle 2

Spezifische Wärme Distyrol

t °C	$c_p\left(\frac{cal}{g}\right)$	t °C	$c_p\left(\frac{cal}{g}\right)$
—103	0,146	—64	0,209
— 93	0,151	—60	0,233
— 85	0,155	—55	0,248
— 82	0,157	—40	0,252
— 74	0,163	—19	0,254
— 68	0,171		

Tabelle 3

Temperaturleitfähigkeit von Polystyrol P 33

t °C	$a\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$	t °C	$a\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$
31,6	$0{,}912 \cdot 10^{-3}$	73	$0{,}842 \cdot 10^{-3}$
41	0,912	78	0,755
50	0,912	88	0,695
59	0,884	98	0,680
62	0,870	108	0,672
68	0,856	120	0,670

Tabelle 4

Temperaturleitfähigkeit von Distyrol

t °C	$a\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$	t °C	$a\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$
—88	$0{,}806 \cdot 10^{-3}$	—105	$1{,}171 \cdot 10^{-3}$
—81	0,8036	—103	1,180
—78	0,799	— 99	1,109
—69,5	0,792	— 88	1,020
—63	0,763	— 69,5	0,870
—58	0,726	— 65	0,828
—54	0,678		
—46,5	0,659		
—37	0,653		
—26,5	0 645		
—19	0,642		
	glas.		krist.

Tabelle 5

Wärmeleitfähigkeit von Polystyrol P 33

t °C	$\lambda\left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$	t °C	$\lambda\left(\frac{cal}{cm \cdot sec \cdot grad}\right)$
30	$3{,}465 \cdot 10^{-4}$	80	$3{,}825 \cdot 10^{-4}$
35	3,485	85	3,795
40	3,547	90	3,732
45	3,59	95	3,725
50	3,64	100	3,682
55	3,685	110	3,645
60	3,725	120	3,640
65	3,762	130	3,61
70	3,872	140	3,62
72	3,985		
73	4,000		
74	3,94		

Tabelle 6

Wärmeleitfähigkeit von Distyrol

t °C	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$	t °C	$\lambda\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{grad}}\right)$
—100	$1{,}831\cdot10^{-4}$	—90	$1{,}355\cdot10^{-4}$
— 95	1,786	—85	1,386
— 90	1,737	—80	1,405
— 85	1,713	—75	1,421
— 80	1,67	—70	1,492
— 75	1,623	—65	1,638
— 70	1,626	—60	1,878
— 65	1,744	—62	1,880
— 60	1,937	—55	1,87
— 55	1,957	—50	1,775
		—45	1,674
		—40	1,637
		—35	1,618
		—30	1,603
		—25	1,604
	krist.		glas.

Zusammenfassung

1. Es wird die spezifische Wärme, Temperaturleitfähigkeit und das spezifische Volumen von Distyrol und einem Polystyrol vom Polymerisationsgrad 33 im Einfrierbereich gemessen und daraus die Wärmeleitfähigkeit berechnet.

2. Die Kurve der spezifischen Wärme weist den bekannten Sprung im Einfrierbereich auf. Das gleiche Verhalten zeigt die Temperaturleitfähigkeit; auf der Kurve der Wärmeleitfähigkeit wird im Einfriergebiet ein Maximum gefunden, was beides bislang unbekannt war.

3. Es wird eine anschauliche Beschreibung der bisher als „innere Beweglichkeit der Makromolekeln" summarisch benannten Kettengliedbewegungen gegeben: Die Kettenglieder schwingen unterhalb der Einfriertemperatur in der Kettenebene. Ihre Bewegungen sind äußerst stark gekoppelt. Die momentane Bewegungsrichtung ist die gleiche, die Amplitude geringfügig unterschiedlich. Es bilden sich stehende Wellen auf der Makromolekel aus. Ihre Knotenpunkte sind Haftstellen, welche die Struktur fixieren. Oberhalb der Einfriertemperatur werden Drillschwingungen angeregt. Diese sind wiederum stärkstens gekoppelt und liegen senkrecht zur Kettenebene.

4. Die Temperaturleitfähigkeit wird durch die Drillschwingungen herabgesetzt, da sie die Kopplung der Molekeln vermindern.

5. Distyrol liegt amorph und teilweise kristallin vor. Die c_p-Kurven beider Modifikationen unterscheiden sich nicht, da c_p im amorphen und kristallinen Zustand fast gleich ist. Die Temperaturleitfähigkeit zeigt eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit. Das wird auf die unterschiedliche Änderung des Ordnungszustandes mit steigender Temperatur zurückgeführt.

6. Das Maximum der Wärmeleitfähigkeit wird dadurch erklärt, daß thermo-elastische Wellen von kleiner Wellenlänge sich unterhalb der Einfriertemperatur bei steigender Beweglichkeit immer besser fortpflanzen, oberhalb derselben aber infolge der durch Drillschwingung verminderten Fortpflanzung zunächst stark abfallen, um erst später wieder anzusteigen.

Literaturverzeichnis

1) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Z. Naturforsch. **5a,** 101 (1950).
2) Kanig, G., Diss. (Berlin 1945).
3) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Z. Naturforsch. im Druck.
4) Tammann, G. und H. Elsner v. Grownow, Z. anorg. Chemie **192,** 193 (1930).
5) Simon, F. E., Ann. Phys. **68,** 241 (1922).
6) Parks, G. S., J. B. Thomas und D. W. Light, J. Chem. Phys. **4,** 64 (1936).
7) Stull, D. R., zit. n. R. F. Boyer und R. S. Spencer, J. appl. Phys. (4) **15,** 402 (1944).
8) Tammann, G., Der Glaszustand (Leipzig 1933).
9) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **123,** 84 (1951).
10) Jenckel, E., Kolloid-Z. **120,** 160 (1951).
11) Smekal, A., Glastechn. Ber. **15,** 259 (1937).
12) Jenckel, E., Glastechn. Ber. **6,** 191 (1938).
13) Jones, G. O. und F. E. Simon, Endeavour **8,** 3 (1949).
14) Ueberreiter, K., Z. phys. Chem. (B) **45,** 361 (1940).
15) Ders., Z. phys. Chem. (B) **46,** 157 (1940).
16) Kuhn, W., Z. phys. Chem. (B) **42,** 1 (1939).
17) Bunn, C. W., Proc. Roy. Soc. **A 180,** 82 (1942).
18) Ueberreiter, K., Kautschuk **19,** 11 (1943).
19) Ders., Angew. Chem. **53,** 247 (1940).
20) Ders., Kolloid-Z. **102,** 272 (1943).
21) Jenckel, E., Kunststoffe **31,** 209 (1941).
22) Müller, F. H., Kolloid-Z. **95,** 138 (1941).
23) Simon, F. E., Z. anorg. Chem. **203,** 219 (1931).
24) Eucken, A., Ann. Phys. (4) **34,** 185 (1941).
25) Ders., Phys. Z. **29,** 563 (1928).

Aus dem Indischen Institut für Zuckertechnologie, Kanpur, Indien

Die Kinetik der Bildung von Adsorptionsfilmen aus Thymolblau

H. C. Saraswat und Ajit Singh)*

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juli 1951)

Einleitung

Lord Rayleigh (1) beobachtete, daß die Oberflächenspannungen von Natriumoleat- und Saponinlösungen große Unterschiede zeigen, je nachdem, ob man nach einer statischen oder dynamischen Meßmethode arbeitet. Mit einer dynamischen Meßmethode (schwingender Strahl) mißt man die Spannung einer Oberfläche, die kaum älter als ein Bruchteil einer Sekunde ist, während man mit einer statischen Methode (Steighöhe) die einer gealterten Oberfläche mißt. Dieser Erscheinung gingen später einige Forscher nach, die hauptsächlich die Steighöhen-, Tropfengewichts- und die Ringabreißmethode anwandten. Die Ergebnisse zeigten, daß die Oberflächenspannungen der Lösungen vieler Farbstoffe, Proteine, Seifen und ähnlicher Substanzen beträchtlich zeitabhängig sind. Zur Erklärung dieses Phänomens wurden verschiedene Theorien aufgestellt. Obgleich in einigen Fällen die chemische Wechselwirkung mit der Gasphase die Erscheinung kompliziert (2), vermuteten manche Forscher, daß die Abweichungen durch die relativ kleine Geschwindigkeit, mit der sich der Adsorptionsfilm an der Oberfläche von Lösungen entwickelt, bedingt sei (3).

Einen bedeutenden Fortschritt machten Doss (4—6) und unabhängig von ihm McBain und Mitarb. durch die Anwendung der Langmuir-Adamschen Filmwaage zur Erforschung des Alterns der Oberflächen von Lösungen. Die Entdeckung der neuen Erscheinung, daß die Adsorptionsfilme der Lösungen vieler Substanzen sich an der Filmwaage sehr ähnlich den Filmen unlöslicher Stoffe benehmen, eröffnete ein neues Feld für die Untersuchung der Alterungserscheinungen an Flüssigkeitoberflächen. Es war so möglich:

a) die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung,

b) die Bildungsgeschwindigkeit von Oberflächenfilmen,

c) den Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit und

d) den Querschnitt der einzelnen Molekeln aus Messungen am Film zu untersuchen.

Die dabei gefundenen Ergebnisse haben zur Erklärung der verschiedenen Faktoren beigetragen, die zur langsamen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes führen können (6a). Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, die Kinetik der Bildung von Adsorptionsfilmen des Thymolblau zu untersuchen.

Experimentelles und Diskussion

1. Verwendete Lösungen:

Ein Gramm Thymolblauindikator (Merck) wurde mit 65 cm^3 einer 0,05 n Natriumhydroxydlösung in einen Achatmörser gegeben und mit destilliertem Wasser zu einem Liter aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde durch ein Filter (Whatman 42) gegossen und zur Herstellung folgender Konzentrationen benutzt: m/1000, m/2000, m/4000, m/8000 und m/16000.

Zur genauen Konzentrationsbestimmung der Lösungen wurde im Doppelversuch je eine definierte Menge eingedampft und daraus die exakte Konzentration berechnet. Es ergaben sich die Werte: $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ m, $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ m, $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ m, $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ m, und $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ m.

2. Die Oberflächenwaage:

Da keine Filmwaage zur Verfügung stand, wurde eine aus der Torsionswaage des Du Nöuy-Tensiometers improvisiert. Weil die Lösung über eine Stunde im Trog bleiben mußte, wurden besondere Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Verunreinigungen getroffen. An Stelle des üblichen Messingtroges wurde ein Spezialtrog gebaut. Auf eine Glasplatte wurde ein Kranz dicker Glasstreifen mit besonders gereinigtem Paraffinwachs befestigt. Die Gesamtapparatur war in einen Glaskasten eingebaut. Die Nullage des Schwimmers wurde so eingestellt, daß dieser vertikal unter dem Torsionsdraht stand, um so vollständig irgendwelche Kräfteschwankungen in der Vertikalen, hervorgerufen durch die Oberflächenspannung oder den Auftrieb, zu eliminieren. Dies war besonders bei den Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung notwendig. Soweit wie möglich wurde für jeden Versuch dieselbe Lösungsmenge verwendet, um Schwankungen in der Nullablesung zu vermeiden.

*) Übersetzt von Dipl. Chem. K. Jäckel (Marburg/L.).

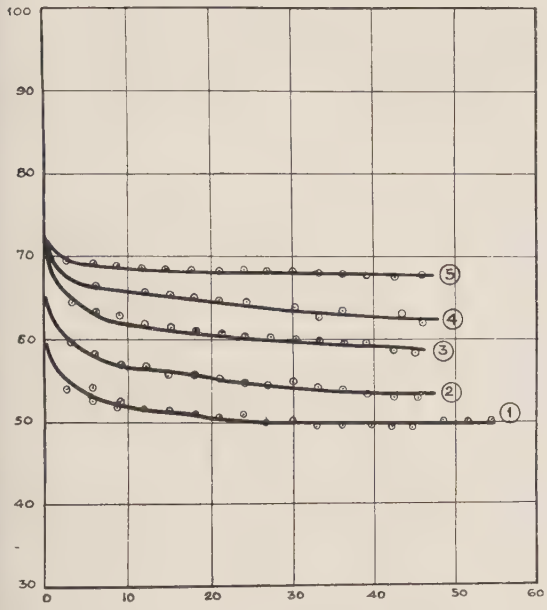

Abb. 1 Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit

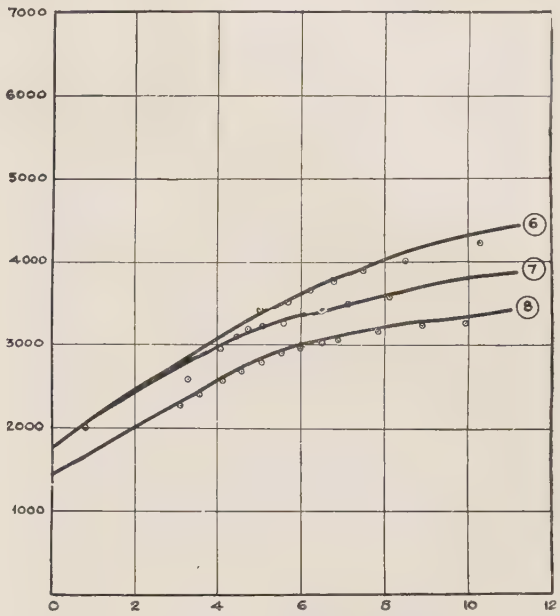

Abb. 2 Darstellung von F . A gegen F

Die Empfindlichkeit der Oberflächenwaage wurde mit 6 Grade pro dyn/cm bestimmt. Die Winkel konnten genau auf 0,1 Grad gemessen werden, so daß die Genauigkeit der Messung um 0,02 dyn/cm lag. Die Weite des Troges betrug 17,8 cm und die Länge des Schwimmers 16,6 cm.

3. Die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung

Folgende Methode wurde zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung gewählt:

Die rechte Seite des Troges wurde als Versuchsoberfläche benutzt. Zu Beginn wurde die Oberfläche an jeder Seite des Schwimmers mit Barrieren gereinigt. Zur Zeit der Ablesung war die rechte Oberfläche immer gerade zwei Minuten alt. Die Oberflächendrucke wurden entsprechend dem verschiedenen Alter der Oberfläche auf der linken Trogseite abgelesen, einschließlich des Wertes der $^1/_2$ Minuten alten Oberfläche. Dabei zeigte sich, daß die Oberflächenspannung nach einer halben Minute allmählich fiel. War die Oberflächenspannung einer halben Minute alten Oberfläche bekannt (gemessen nach der Methode des maximalen Blasendruckes, wie später beschrieben wird), konnten die anderen Werte berechnet werden. Die Ergebnisse an den Lösungen verschiedener Konzentration ($7{,}7 \cdot 10^{-4}$ m, $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ m, $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ m, $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ m, $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ m) werden in den Kurven 1—5 (Abb. 1) dargestellt.

4. Die Oberflächenspannung einer $^1/_2$ Minute alten Oberfläche

Die Oberflächenspannung einer $^1/_2$ Minute alten Oberfläche wurden näherungsweise nach einer modifizierten maximalen Blasendruckmethode bestimmt. Durch Sugden wurde die Technik der Methode des maximalen Blasendruckes systematisiert und vollendet mittels der Doppelkapillarapparatur.

Obwohl diese Meßweise bei normalen Flüssigkeiten sehr zufriedenstellende Ergebnisse zeitigt, ist sie zur Messung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung völlig unbrauchbar. Deshalb wurde eine abgewandelte Meßtechnik entwickelt. Abb. 3 zeigt die Apparatur. Der Innendruck, der

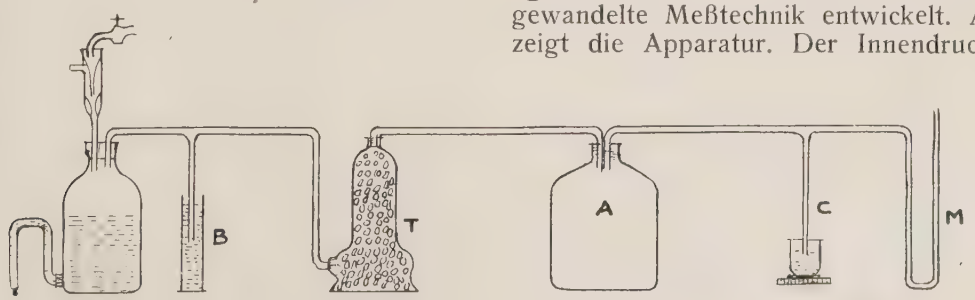

Abb. 3 Modifizierte Apparatur zur Messung der Oberflächenspannung nach der maximalen Blasendruckmethode

an der Kapillare Blasen bildet, wurde durch ein immer gleich tief eintauchendes, unten offenes Rohr B und ein großes Puffergefäß A konstant gehalten. Die Druckablesung erfolgte am Manometer.

Zur Messung stand ein Becher mit der Thymolblaulösung auf einer Platte, die durch eine Schraube auf und ab bewegt werden konnte. Die Platte wurde langsam gerade so weit gehoben, daß die Oberfläche der Lösung die Kapillarenspitze berührte. Ein Mikroskopschlitten von 0,2 cm Dicke wurde zwischen Becher und Platte geschoben. Dadurch taucht die Kapillarenspitze 0,2 cm unter die Oberfläche der Flüssigkeit. (Ist die Stärke der Spitze klein im Vergleich zu dem Durchmesser des Bechers, dann ändert das Eintauchen nicht wesentlich die Höhe der Flüssigkeit im Becher). Der tatsächlich gemessene Druck ist die Summe aus dem Druck, der durch die Oberflächenspannung bedingt ist, und dem hydrostatischen Druck. Letzterer ist bekannt und wurde bei der Berechnung der Oberflächenspannung immer als Korrektur angebracht. Da der Durchmesser der verwendeten Kapillare sehr klein ist, unterscheidet sich der Korrektionsfaktor unwesentlich von 1,0. Es folgt ein typisches Rechenbeispiel:

Wasser

Beobachteter maximaler Druck: 16,1 cm Xylolsäule. Hydrostatischer Druck: 0,2 cm Wassersäule; oder = 0,2/0,8633 = 0,23 cm Xylolsäule.

Ähnlich der Blasendruck für eine Thymolblaulösung: = 12,95 — 0,23 = 12,72 cm Xylolsäule.

Oberflächenspannung der Lösung nach einer halben Minute = 12,72 · 71,35/15,87 = 57,2 dyn/cm.

(Oberflächenspannung des Wassers bei 29° C = 71,35 dyn/cm).

Änderung der Oberflächenspannung nach drei Minuten = 3,2 dyn/cm. Oberflächenspannung der Lösung nach drei Minuten = 57,2—3,2 = 54,0 dyn/cm.

Bei Wasser wurde festgestellt, daß die Blasenbildung längere Zeit völlig aufhörte, wenn der Druck gerade unterhalb dem zur Blasenerzeugung notwendigen lag. Bei Thymolblau war die Häufigkeit der Blasenbildung jedoch eine Funktion des angewendeten Druckes. Dies wurde so eingerichtet, daß etwa jede halbe Minute eine Blase entstand. Das ergäbe die Oberflächenspannung einer ½ Minute alten Oberfläche. Es sollte damit gezeigt werden, daß wir es bei dieser Methode mit einer sich ausdehnenden Oberfläche zu tun haben. Deshalb liegen die beobachteten Werte hoch. Die sichersten Werte können nur nach der Methode des hängenden Tropfens oder der der ruhenden Blase erhalten werden; diese Vorteile rechtfertigten aber nicht die Benutzung dieser Methoden: Wie später gezeigt wurde, beeinflußt dieser Faktor nicht die allgemeinen Schlußfolgerungen.

5. Kraft-Flächenkurven von adsorbierten Filmen:

Die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit zeigt, daß ein adsorbierter Film allmählich an der Oberfläche gebildet wird. Eine Untersuchung des Filmes an einer 30 Minuten alten Oberfläche mit $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ m Thymolblaulösung zeigte, daß der Film sich sehr ähnlich denen unlöslicher Substanzen verhält, wie es Langmuir und Adam beschrieben haben. Der Film konnte durch Bewegung der Barriere in Richtung des Schwimmers komprimiert werden. Da die Oberfläche bereits längere Zeit gealtert war, konnte hierbei der Zeiteffekt vernachlässigt werden. Für jede Stellung des Schubbalkens wurde ein definierter Druck beobachtet. Der Druck bildete sich mit geringer Zeitverzögerung aus und zeigte ständig an, daß der adsorbierte Film weder kollabierte, noch sich auflöste.

Auflösung oder Kollaps fanden bei sehr hohen Drucken statt, bei denen keine Messungen mehr gemacht wurden. Die Kraft-Flächenkurve konnte aber nur durch Kompression des Filmes erhalten werden. Versuche, die Kurve durch Entfernen der Barriere vom Schwimmer zurückzuverfolgen, schlugen fehl, weil mehr Molekeln in die Oberfläche zu schlüpfen bestrebt waren, was ein Steigen des verhältnismäßig hohen Oberflächendruckes ergab. Deshalb wurden die Werte für die Kraft-Flächenkurven nur durch Kompression des Filmes bestimmt.

Die Kraft-Flächenkurve zeigt, daß der Film hochkompressibel ist. Die Kompressibilität beträgt 0,08 cm/dyn. Dieser Wert liegt sehr viel höher als die Kompressibilität eines kondensierten Filmes wie der der Stearinsäure mit 0,04 cm/dyn. Der adsorbierte Film scheint deshalb dem expandierten Typ zuzugehören. Es wurden Versuche gemacht, das Verhalten des expandierten Filmes zu formulieren. Der wichtigste davon stammt von Langmuir, der die Vorstellung des Doppelfilmes einführte und folgende Gleichung ableitete:

$$(F - F_0) \cdot (a - a_0) = k \cdot T. \qquad [1]$$

Hierbei bedeuten F die Oberflächenspannung, F_0 die Spreitkraft der hydrophoben Teile des spreitenden Moleküls, a den Flächenbedarf pro Molekül und a_0 eine Konstante, bezogen auf die tatsächlich von dem

hydrophilen Teil der Moleküle bedeckten Fläche an der Lösungsmittelseite.

In Gleichung [1] ist der Wert von F_0 allgemein unbekannt. Ein Paraffinkohlenwasserstoff mit 14 Kohlenstoffatomen zeigt einen Wert von —6 dyn/cm, während für verschiedene, flüssige, medizinische Paraffine der Wert bei —13 dyn/cm liegt (9). Für andere Verbindungen findet man keine verwendbaren Werte in der Literatur. Da wir uns aber mit sehr kurzen hydrophoben Anteilen an den spreitenden Molekülen befassen, mag es fraglich sein, ob man die Gleichung [1] für einen Doppelfilm anwenden darf. Wahrscheinlich handelt es sich im vorliegenden Fall eher um einen gasförmigen ausgedehnten Film, von dem man also weiß, daß er kleine Werte für F_0 hat (10). Deshalb kann die Kraft-Flächenkurve durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$F \cdot (a - a_0) = k \cdot T .$$

Ist A die tatsächlich von dem Film bedeckte Fläche im Trog und n die Anzahl der Moleküle im Film, dann erhalten wir

$$a = \frac{A}{n} .$$

Ähnlich können wir setzen

$$a_0 = \frac{A_0}{n} .$$

Substituiert erhalten wir

$$F \cdot (A - A_0) = k \cdot T \cdot n .$$

Man sieht, daß für kleine F-Werte $F \cdot A$ eine lineare Funktion von F ist. Es wird vorteilhaft sein, aus dieser Beziehung den Wert $F \cdot A$ für $F = 0$ zu bestimmen, aus dem n durch folgende Gleichung berechnet werden kann:

$$\frac{n}{A} = F\left(\frac{Z \cdot 10^{16}}{400}\right) \cdot \frac{1}{A} \qquad F = \frac{Z}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{A} .$$

A in cm², F in dyn/cm, $Z = \lim_{F \to 0} (F \cdot A)$.

Die $(F \cdot A)$, F-Kurven 6, 7 und 8 in Abb. 2 (dreifach überhöht) gehören zu einer 30 Minuten alten Oberfläche der $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ m Thymolblaulösung.

Der Wert für Z ergibt sich aus den Kurven zwischen 1450 und 1800. Die Extrapolation könnte genauer sein, wenn die Messungen bis zu sehr niedrigen Oberflächendrucken vorlägen. Da hier nur näherungsweise Berechnungen angestrebt werden, ist die obige Extrapolation angemessen. Nimmt man für Z den Mittelwert 1625, $F = 4$ dyn/cm, $F \cdot A = 2900$ (Durchschnitt), dann erhält man:

$$A = 725 \text{ cm}^2$$

$$\frac{n}{A} = \frac{1625 \cdot 10^{16}}{400} \cdot \frac{1}{725}$$

$$\frac{n}{A} = 5{,}6 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle pro cm}^2 .$$

Die allgemeine Zustandsgleichung lautet dann:

$$F \cdot (a - 79) = 400$$

oder

$$\frac{n}{A} = \frac{10^{16}}{79 + \frac{400}{F}} . \qquad [2]$$

Aus Gleichung [2] können wir die Molekülzahl pro cm² einer beliebigen Oberfläche durch einfache Bestimmung von F erhalten.

6. Die elektrische Potentialschwelle

Wir wenden uns der Betrachtung eines einfachen kapillaraktiven Elektrolyten (z. B. einem paraffinsauren Salz) unmittelbar zu Beginn der Kompression zu. Es ist a priori kein Grund vorhanden, daß der Eintritt des kapillaraktiven Ions in die Oberfläche behindert wäre, da der Vorgang nur die Aufrichtung der hydrophoben Gruppen in die Gasphase darüber umfaßt. Der erste Teil der Ionen richtet sich, soweit er sich akkumuliert hat, selbst mit seinen ionisierten Gruppen nach der Lösungsseite der Grenzfläche aus. Diese geladene Fläche zieht entgegengesetzt geladene Ionen in Form einer diffusen Schicht an. Damit ist eine elektrische Doppelschicht entstanden. Diese stellt eine elektrische Potentialschwelle für die anderen kapillaraktiven Ionen dar.

Die Existenz dieser Potentialschwelle kann durch folgende Berechnungen demonstriert werden:

Benutzt man die im letzten Abschnitt abgeleitete Gleichung [2] für die $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ m Lösung, dann beträgt die Zahl der Thymolblaumoleküle, die sich innerhalb 3 Minuten in der Oberfläche angesammelt haben ($F = 1{,}9$ dyn/cm), $3{,}4 \cdot 10^{13}$ pro cm². In den nächsten 3 Minuten ist die Anzahl der zur Filmbildung kommenden Moleküle $0{,}2 \cdot 10^{13}$ pro cm². Die Geschwindigkeit der Akkumulation ist also in den zweiten 3 Minuten 17 mal kleiner als in den ersten. Das Absinken nach Beginn der Filmbildung ist dadurch bedingt, daß die elektrische Potentialschwelle den weiteren Aufbau hemmt. Dieser Effekt wurde auch bei anderen Konzentrationen beobachtet. Z. B. ist für die $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ m Lösung die Zahl der im Film befindlichen Moleküle in den ersten 3 Minuten ($F = 3{,}9$ dyn/cm) gleich $5{,}5 \cdot 10^{13}$ Moleküle pro cm², während die hinzukommende Anzahl in den nächsten 3 Minuten $0{,}7 \cdot 10^{13}$ beträgt ($F = 4{,}8$ dyn/cm). Hier ist die Akkumulation etwa achtmal langsamer als in den ersten 3 Mi-

nuten. Es muß besonders betont werden, daß wir es mit einem wenig dichten Film zu tun haben und deshalb die beobachtete Behinderung der Akkumulation nicht auf irgendwelche Eindringschwierigkeiten der Moleküle in die Oberfläche zurückgeführt werden kann. Andererseits erklärt die elektrische Potentialschwelle das Phänomen ausreichend.

Berechnungen, die auf genaueren Oberflächenspannungswerten beruhen (z. B. solchen, die mit der Methode der ruhenden Blase oder der Tropfengewichtsmethode erhalten würden), könnten diese allgemeinen Folgerungen nicht einschränken. Sie würden vielmehr die Behinderung der Filmbildung durch die elektrische Potentialschwelle herausstellen.

7. Vergleich der Filmbildungsgeschwindigkeiten bei der fehlenden Potentialschwelle

Die Vorstellung vom Vorhandensein einer Potentialschwelle wird ferner durch Vergleich der beobachteten Filmbildungsgeschwindigkeiten mit theoretischen Werten bestätigt, die unter Annahme des Fehlens einer Potentialschwelle errechnet wurden.

Zunächst wollen wir einen Ausdruck für die Größenordnung der zur Akkumulation in der Oberfläche notwendigen Zeit für den einfachen Fall ableiten, daß die Grenzfläche keine Potentialschwelle hat. Wenn Δ die Brownsche Verschiebung der gelösten Molekeln in einer Zeit t ist und c die Konzentration in Mol, dann beträgt die Zahl der Moleküle im Film pro cm²

$$= \frac{c\,\Delta}{2} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{1000}.$$

Benutzen wir die Einsteinsche Beziehung mit den üblichen Bezeichnungen, dann erhalten wir

$$\Delta = \left[\frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}$$

oder

$$t = \frac{\Delta^2}{\frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}} \cong 1{,}3 \cdot 10^{-36} \cdot \frac{m^2}{c^2}.$$

Für eine Lösung von der Konzentration $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ m, für $n = 2{,}6 \cdot 10^{13}$ erhalten wir $t = 0{,}37$ sec. Die zugehörige Zeit beträgt aber 180 sec. (Siehe voriger Abschnitt.) Ähnlich erhalten wir für die $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ m Lösung, für $n = 4{,}2 \cdot 10^{13}$ $t = 0{,}24$ sec. statt des beobachteten Wertes von 180 sec.

Diese rohen Berechnungen zeigen eindeutig, daß die Geschwindigkeit der Filmbildung langsamer ist, als sie es bei Abwesenheit der Potentialschwelle wäre.

8. Das sonderbare Verhalten des Adsorptionsfilmes

Es ist interessant, daß der Thymolblaufilm gasartig expandierten Charakter haben soll. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich den gegenseitigen Stößen zwischen den ionisierten Endgruppen der Thymolblaumoleküle zuzuschreiben.

Die Autoren danken Herrn Prof. K. S. G. Doss, D. Sc., F. R. I., F. Inst. P., F. A. Sc., für seine wertvolle Anleitung und Diskussionen und Herrn Prof. J. M. Saha, Direktor des Indischen Institutes für Zuckertechnologie, Kanpur für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Thymolblaulösungen zeigen die Erscheinung der Zeitabhängigkeit ihrer Oberflächenspannungen. Von an den Oberflächen verdünnter Lösungen adsorbierten Filmen war es möglich, Kraft-Flächenkurven zu erhalten. Die Untersuchung der F · A/F-Kurven und ebenso die Kompressibilität haben gezeigt, daß der Adsorptionsfilm gasförmig ist. Die Extrapolation der F · A/F-Kurve auf den Druck Null führt zu einer rohen Berechnung der in dem Film vorliegenden Molekülzahl; dadurch erhält man eine allgemeine Zustandsgleichung für den Film. So ist es möglich, die Zahl der innerhalb 3 Minuten sich in der Oberfläche akkumulierenden Moleküle zu berechnen. Durch Vergleich mit dem Wert, der sich aus der einfachen Diffusion zur Oberfläche ergab, konnte das Vorhandensein einer elektrischen Potentialschwelle nachgewiesen werden. Es läßt sich ferner zeigen, daß die elektrische Potentialschwelle mit fortschreitender Filmbildung immer stärker wirkt. Der gasförmige Charakter des adsorbierten Filmes wird vielleicht durch die ionisierten Endgruppen des Thymolblau bedingt.

Literaturverzeichnis

1) Rayleigh, Proc. Roy. Soc., **47**, 281 (1890).
2) Lottermoser, Trans. Far. Soc., **21**, 200 (1935).
3) Donnan and Barkar, Proc. Roy. Soc., **85**, 570 (1911).
4) Doss, Curr. Sci., **4**, 405 (1935); Proc. Ind. Acad. Sci., **4**, 97 (1936); Curr. Sci., **7**, 182 (1938); Kolloid-Z., **84**, 138 (1938); **86**, 205 (1939); **87**, 272 (1939).
5) Venkatachala Doss und Rao. Proc. Oil Techn. Assoc., India 2nd Convention, S. 12.
6) Rao, Doss und Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., **24**, 277 (1946).
6a) Doss, Curr. Sci., **16**, 370 (1947).
7) McBain und Wilson, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 380 (1936); McBain und Perry, Ind. Eng. Chem., **31**, 35 (1939).
8) Sugden, J. Chem. Soc., **125**, 27 (1924).
9) Harkins und Feldmann, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 272 (1922).
10) Adam, Physics and chemistry of surfaces. 3. Auflage, 69 (Oxford 1941).

Aus dem Institut für Ernährungsforschung Potsdam-Rehbrücke

Über Zustandsänderungen in verdünnten Stärkelösungen

1. Mitt.: Chromatographische Untersuchungen

Von M. Ulmann (Berlin-Dahlem)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1951)

1. Einführung

Überblickt man die große Anzahl früherer Arbeiten zum Problem der Stärkelösungen, so wird deutlich, welche Schwierigkeiten es bei der Kompliziertheit dieser Systeme bereitet, ein auch nur einigermaßen befriedigendes Bild über die in Stärkelösungen vorliegenden Verhältnisse zu erhalten. Das gilt nicht nur für konzentrierte Lösungen von verkleisterter Stärke. Auch in verdünnten Lösungen von 0,1% und darunter hat man keine einfachen Verhältnisse, worauf zahlreiche sich widersprechende Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen mit den verschiedensten zur Verfügung stehenden Methoden hinweisen. Osmotische Bestimmungen, Viskositätsmessungen, Diffusionsversuche und andere Untersuchungsverfahren setzen das Vorliegen echter Lösungen voraus. Die mit diesen Methoden bei Stärkelösungen erhaltenen Ergebnisse können daher kaum die wahren Lösungszustände der Stärke erfassen. Bei sehr weitgehend verdünnten Stärkelösungen wiederum versagen viele Meßmethoden; zudem ist es auch hier bisher nicht immer möglich gewesen, eindeutig festzustellen, wieweit die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit einer bestimmten Methode wirklich erfüllt sind.

Chromatographische Untersuchungsmethoden ließen dagegen nähere Einblicke in die in verdünnten Stärkelösungen vorliegenden Verhältnisse erwarten, nachdem in übersichtlicher Weise[1]) der vor allem von K. H. Meyer[2]) vor zehn Jahren durch Konstitutionsuntersuchungen erbrachte Nachweis, daß am Aufbau des Stärkekornes nur zwei Gruppen von Kohlenhydraten beteiligt sind, die Amylose und das Amylopektin, chromatographisch bestätigt werden konnte. Amylose und Amylopektin werden nicht nur verschieden von schwach basischem Al_2O_3 adsorbiert und lassen sich nach Adsorption durch ihre Färbung mit Jod nachweisen, sondern beide Kohlenhydrate verhalten sich auch ganz verschieden gegenüber mit HCl behandeltem Al_2O_3, das nur das Amylopektin festhält.

Der weitere Ausbau der chromatographischen Untersuchungsmethodik im Falle der Stärke zeigte nun, daß die Chromatographie nicht nur zum einfachen Nachweis der Grundbestandteile des Stärkekornes geeignet ist, sondern darüber hinaus mannigfache Einblicke in die Lösungszustände der einzelnen Stärkebestandteile in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zu liefern vermag. Sowohl durch Verdünnen, wie auch Schütteln 0,1 proz. und verdünnterer Kartoffelstärkelösungen hervorgerufene Zustandsänderungen drücken sich, wie gezeigt werden soll, charakteristisch durch Veränderungen im Chromatogramm solcher Lösungen aus.

2. Das chromatographische Bild der Kartoffelstärke

Läßt man einige ccm einer verdünnten, ca. 0,1 proz. Stärkelösung, die durch 5 Min. lange Verkleisterung bei Siedetemperatur aus einem handelsüblichen Produkt gewonnen wurde, nach Erkalten und Stehen über Nacht durch eine chromatographische Al_2O_3-Säule[3]) laufen, so beobachtet man nach anschließender Durchgabe von verdünnter J-JK-Lösung oben stets eine mehrere mm hohe, sehr dunkle tiefdunkelblaue bis blauviolette Zone. Es folgt Hellblau, entsprechend vorliegenden Amyloseanteilen, und Hellviolett, entsprechend Amylopektinanteilen. Geht man von der meist zu empfehlenden zweiteiligen Al_2O_3-Säule aus, die in ihrem oberen Ende aus mit HCl behandeltem Al_2O_3 besteht, und bei der man eine Farbvertiefung sämtlicher Zonen gegenüber unbehandeltem Al_2O_3 beobachtet, so findet man nach Durchgabe von Stärkelösung oben wieder die dunkelblauviolette Zone von einigen mm, worauf jetzt die Amylopektinzone (mit HCl behandeltes Al_2O_3 hält Amylose nicht zurück) und von Beginn des unbehandelten Al_2O_3 ab die Amylosezone folgt. Die

[1]) Ulmann, M., Kolloid-Z. **116**, 10 (1950); Naturwiss. **37**, 309 (1950).

[2]) Meyer, K. H., Naturwiss. **28**, 397 (1940); K. H. Meyer, W. Brentano und P. Bernfeld, Helv. chim. Acta **23**, 845 (1940); K. H. Meyer, Adv. Coll. Sci. **1**, 143 (1942).

[3]) Das bei den Versuchen angewandte Al_2O_3 stammt von der Firma „Alcid" Greiz-Dölau (Thür.) früher „Sapotex".

reinen Farben hellviolett oder hellblau erhält man jedoch nur bei Anwendung sehr verdünnter J-JK-Lösungen zum Nachweis der adsorbierten Stärkeanteile, am besten n/400 J-JK-Lösungen, da bei Gegenwart von mehr Jod dieses auch am mit HCl behandelten Al_2O_3 festgehalten wird und man, wie schon früher[4]) angegeben, statt hellviolett graubraun bis ocker findet. Die Menge der anzuwendenden J-JK-Lösung, 15 ccm oder mehr, richtet sich nach der Menge der adsorbierten Stärkebestandteile. Treffen Amylose und HCl gleichzeitig auf Al_2O_3, so wird die Amylose nur teilweise adsorbiert und bei nachfolgender Jodzugabe findet man bei viel Jod grüne, sonst hellblaue Farbtöne. Bei Verwendung von nur n/400 J-JK-Lösungen stört nur noch am oberen Säulenrande bei mit HCl behandeltem Al_2O_3 eine leichte Jodadsorption, was jedoch praktisch ohne Bedeutung ist.

Zum besseren Verständnis der Stärkechromatogramme auf der zweiteiligen Al_2O_3-Säule machte sich eine nähere Charakterisierung der in ihr vorliegenden Basizitätsverhältnisse erforderlich. Zur Bestimmung der Basizität, beziehungsweise der p_H-Werte der Al_2O_3-Säule nach Behandlung mit wechselnden Mengen von 0,19 proz. HCl wurde sowohl Neutralrot herangezogen, wie auch das p_H der wässerigen Lösung des mit Wasser aufgeschlämmten Al_2O_3 bestimmt. Beide Arbeitsweisen ergaben einander entsprechende Resultate. Bei Anwendung von 10, 20, 30 und 40 ccm einer 0,19 proz. HCl-Lösung (und Nachwaschen mit 5 ccm Wasser) zeigt Neutralrot Umschlagpunkte bei 40, 65, 90 und 115 mm Säulenhöhe (Durchmesser der Al_2O_3-Säule 8 mm) von oben gerechnet. Unter den angewandten Versuchsbedingungen entspricht somit jeden weiteren 10 ccm verdünnter HCl eine saure Zone von 25 mm. Zur Bestimmung des p_H-Wertes wurden der mit HCl behandelten Al_2O_3-Säule jeweils Substanzschichten von 5 mm Höhe entnommen, das Al_2O_3 mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und der p_H-Wert potentiometrisch bestimmt. Die Aufschlämmungen der Proben der mit HCl behandelten Al_2O_3-Schichten zeigen ein $p_H = 4{,}5$. Auf diese Zone folgt ein Gebiet von 20 mm, in dem das p_H über den Neutralpunkt nach dem p_H des unbehandelten Al_2O_3 von $p_H = 8{,}2$ hinüberwechselt. In Abb. 1 sind diese Verhältnisse bei Anwendung von 30 ccm HCl graphisch wiedergegeben. Das Chromatogramm zeigt schematisch die Zonenbildung einer 0,05 proz. Kartoffelstärkelösung. Im p_H-Bereich 4,5 folgt auf dunkelblauviolett hellviolett (Amylopektin); im Zwischengebiet $p_H < 7{,}0$ hat man eine 10 mm hohe Schicht, die schon Amyloseanteile zu adsorbieren vermag und die hellblau erscheint, im Gegensatz zu der mittelblauen Zone (Amylose) ab $p_H = 7{,}0$. Es folgt noch eine hellblaue Zone.

Während es bei den auf der Al_2O_3-Säule selektiv adsorbierten Stärkekomponenten,

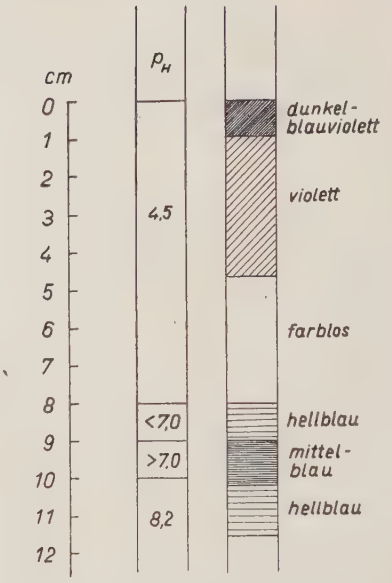

Abb. 1 Basizitätsverhältnisse der zweiteiligen (sauer/basisch) Al_2O_3-Säule und das Stärkechromatogramm

die mit Jod einen violetten, beziehungsweise blauen Komplex geben, nicht zweifelhaft war, daß es sich hier um die Kohlenhydratgruppen des Amylopektin und der Amylose handelt, lagen die Verhältnisse beim dunkelblauvioletten Komplex komplizierter. Von dieser als erstes sowohl von dem unbehandelten Al_2O_3, als auch von der mit HCl behandelten Al_2O_3-Säule adsorbierten und mit J-JK eine Dunkelviolettfärbung gebende Stärkekomponente wurde auf Grund verschiedener Beobachtungen vorläufig angenommen[5]), daß es sich hier um einen höheren Komplex aus mehreren Komponenten oder um durch den Lösungsprozeß noch nicht voneinander getrennte, aggregierte Bestandteile des nativen Stärkekornes handelt.

Stärker angegriffene und teilweise abgebaute Stärken besitzen geringere Mengen dieses fraglichen Komplexes und geben daher eine schmälere dunkelviolettblaue Zone. Unter der Einwirkung von Fermenten, es wurden Versuche mit „Maltin" (E. Merck) durchgeführt, wird der diese Zone gebende Stärkeanteil gleich zu Beginn der Einwirkung zerstört[6]). Das gleiche beobachtet man bei einem Säureabbau der Stärke. Bei sukzessivem Verdünnen einer Stärkelösung wird die dunkelblauviolette Schicht entsprechend schmäler, und man kann sie häufig auch noch bei 0,003 proz. Stärkelösungen beobachten. Dieser eindeutige Zusammenhang zwischen Konzentration und Zonen-

[4]) Ulmann, M., Kolloid-Z. **116**, 10 (1950).

[5]) Ulmann, M., Naturwiss. **37**, 309 (1950).

[6]) Ulmann, M., Biol. Z. **321**, 377 (1951).

höhe tritt im Falle der Amylose und des Amylopektin nicht immer so deutlich hervor.

3. Versuche zur Abtrennung des fraglichen Stärkekomplexes

Auf Grund der Reihenfolge, in der die einzelnen Komponenten verdünnter Stärkelösungen von einer Al_2O_3-Säule adsorbiert werden, ist zu erwarten, daß man beim sukzessiven Ausschütteln solcher Lösungen mit jeweils kleinen Mengen von Al_2O_3 die in den Lösungen vorliegenden Stärkebestandteile in der gleichen Aufeinanderfolge, wie sie auf der Al_2O_3-Säule auftreten, aus der Lösung fraktioniert niederschlagen könnte. Mit den ersten zur Stärkelösung zugegebenen Al_2O_3-Mengen müßten sich die den dunkelblauvioletten Jodkomplex bildenden Bestandteile ausfällen lassen, und nach Abfiltrieren des damit beladenen Al_2O_3 weiterhin die Amylose und zum Schluß das Amylopektin. Wie jedoch die unter verschiedensten Versuchsbedingungen mit durch 5 Minuten währende Verkleisterung gewonnene 0,1 proz. Lösungen verschiedenster Kartoffelstärken durchgeführten Ausschüttelungsversuche zeigten, wird durch die ersten zugegebenen Al_2O_3-Mengen nicht, wie zu erwarten war, die fragliche mit J-JK auf der Al_2O_3-Säule einen blauvioletten Komplex gebende Stärkekomponente ausgefällt, sondern man findet gleich anfangs in der Lösung vorliegende Amyloseanteile und späterhin das Amylopektin. Man erhält nur Al_2O_3-Adsorbate, die mit J-JK hellblaue oder hellviolette Töne geben. Eingehende Untersuchung dieses unerwarteten Befundes wies darauf hin, daß unter der mechanischen Einwirkung während des Ausschüttelns der Stärkelösung mit kleinen Al_2O_3-Mengen die mit J-JK den dunkelblauvioletten Komplex gebende fragliche Stärkekomponente zerstört, beziehungsweise verändert wird.

4. Ungeschüttelte und geschüttelte verdünnte Stärkelösungen

Der negative Ausfall des Versuches durch Ausschütteln einer 0,1 proz. Stärkelösung mit geringen Al_2O_3-Mengen den in ihr vorliegenden, chromatographisch als dunkelblauvioletten Jodkomplex nachgewiesenen Stärkeanteil zu fassen, führte zu chromatographischen Vergleichsversuchen mit ungeschüttelten und geschüttelten Lösungen.

Schon beim Durchgeben von verdünnten Stärkelösungen durch eine Al_2O_3-Säule fällt auf, daß öfters Lösungen, die sich infolge zu hoher Konzentrationen nicht durch die Säule filtrieren lassen, nach kräftigem Schütteln doch durch die Säule gehen. So lassen sich 0,1 proz. Lösungen von nicht zu lange gelagertem Kartoffelstärkemehl im allgemeinen nur schwer oder überhaupt nicht durch eine längere Al_2O_3-Schicht filtrieren und sind damit unter den angewandten Versuchsbedingungen für chromatographische Untersuchungen nicht verwendbar, wohl aber nach Schütteln der Lösungen. Puddingmehle gehen leichter durch die Säule, doch findet man auch hier einen Unterschied in der Filtriergeschwindigkeit ungeschüttelter und geschüttelter Lösungen. Durchschnittlich bewirkt Schütteln eine Verkürzung der Durchlaufzeit der Stärkelösungen etwa um die Hälfte.

Tab. 1 bringt die Zonenhöhen der in Abb. 2 wiedergegebenen Chromatogramme einer 0,05 proz. Lösung einer üblichen Handelsstärke „Hochfein" vor und nach 1 Min.

Tabelle 1

Chromatogramm einer 0,05 proz. Lösung einer Handelsstärke „Hochfein", nach Herstellung in Ruhe belassen und geschüttelt.

p_H der Säule	Farbe der Zonen	Höhe der Zonen in mm Lösung ungeschüttelt	Lösung geschüttelt
4,5	dunkelblauviolett	5	0
	violett	20	60
	farblos	55	20
<7,0	hellblau	10	10
>7,0—8,2	mittelblau	10	11
	hellblau	7	8

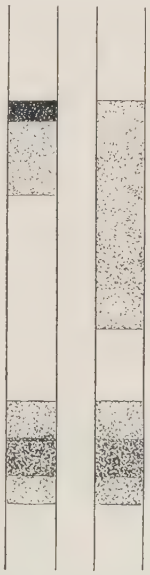

Abb. 2 Chromatogramme einer 0,05 proz. Kartoffelstärkelösung vor (links) und nach (rechts) Schütteln

langem Schütteln. Lösungen von 0,1% der gleichen Stärke ließen sich nicht durch die Al_2O_3-Säule filtrieren. Zur Aufnahme des Chromatogrammes der Lösung diente wiederum eine durch Behandlung mit 30 ccm einer 0,19proz. HCl vorbereitete sauer-basische Al_2O_3-Säule. Höhe des sauren Anteiles der Säule 90 mm. Wie ersichtlich, folgt bei der ungeschüttelten Lösung im oberen mit HCl behandelten Säulenteil ($p_H = 4,5$) auf die obere schmale, scharf abzulesende dunkelblauviolette Zone eine violette und nach Unterbrechung durch eine stärkefreie Zone eine hellblaue Zone, welch letztere in ihrer Höhe dem sogenannten Zwischengebiet ($p_H = 4,5—6,9$) entspricht. Im unteren unbehandelten Säulenteil ($p_H = 8,2$) folgt auf mittelblau hellblau, welch letztere Schicht nach unten zu abblaßt und infolgedessen nicht genau abzulesen ist. Durch Schütteln der Lösung wird deren Chromatogramm wesentlich verändert. Nach einer kurzen mechanischen Bearbeitung der Lösung verschwindet die obere dunkelblauviolette Zone, während die violette, dem Amylopektin entsprechende Zone stark verbreitert wird. Zu bemerken ist, daß das obere Säulenende an der Stelle, wo die dunkelblauviolette Zone gesessen hatte, leicht grünolivbraun getönt erscheint. Es sind hier Spuren von Amylose, deren hellblauer Jodkomplex durch adsorbiertes Jod verdeckt ist, adsorbiert.

Die Höhe der farblosen Zone ist durch die Menge der zur Vorbereitung der Säule angewandten HCl bestimmt, die Höhe der folgenden hellblauen Zone von 10 mm ist ebenfalls teilweise durch die Art der Versuchsführung bedingt. Beide Zonen sind somit für ein bestimmtes Stärkepräparat nicht charakteristisch.

Die im nicht mit HCl behandelten, also basischen Säulenteil der Amylose entsprechende mittelblaue Zone ist im vorliegenden Falle unverändert geblieben, kann jedoch, wie verschiedentlich in anderen Fällen gefunden wurde, nach Schütteln auch zunehmen. Die nicht sehr genau abzulesende untere hellblaue Zone zeigt gleichfalls keine wesentlichen Änderungen, neigt jedoch zu Vergrößerung.

Im allgemeinen zeigen handelsübliche Kartoffelstärken, wie auch Puddingmehle, auf der chromatographischen Säule Verhältnisse, die dem gebrachten Beispiel entsprechen, wobei die einzelnen Präparate, wie weiter unten gezeigt werden wird, individuelle Unterschiede aufweisen.

Überblickt man zusammenfassend die durch Schütteln einer verdünnten Stärkelösung hervorgerufenen Veränderungen des Chromatogrammes, so tritt als Wesentlichstes das Verschwinden der schmalen dunkelblauvioletten und die starke Verbreiterung der violetten Zone in Erscheinung. Der der dunkelblauvioletten Zone entsprechende Stärkeanteil ist offensichtlich durch die mechanische Einwirkung zerstört worden unter Bildung von kleineren Amylopektinassoziaten oder Molekülen. Hiermit erklärt sich der im Vorhergehenden geschilderte Befund, daß es nicht gelingt, durch sukzessives Ausschütteln einer verdünnten Stärkelösung mit Al_2O_3 die mit Jod auf der Al_2O_3-Säule einen dunkelblauvioletten Komplex gebende Stärkekomponente zu fassen, da der Komplex im Verlaute der Versuchsführung zerstört wird.

5. Durch Schütteln hervorgerufene Strukturänderungen in verdünnten Stärkelösungen

Zur näheren Aufklärung des Wesens der aufgezeigten Veränderungen, die verdünnte Stärkelösungen durch Schütteln erfahren, wurden entsprechend, wie oben beschrieben, nicht nur verschiedene Lösungen von verschiedenen Kartoffelstärkemehlen, sondern auch Lösungen von Puddingmehlen — es handelt sich bei diesen um leicht angegriffene oder veränderte Stärken — chromatographisch vor und nach Schütteln untersucht. Hierbei gelangten 0,1, 0,05 und 0,025 proz. Lösun-

Tabelle 2

Durch Schütteln hervorgerufene Veränderungen in 0,05 proz. Stärkelösungen.

Präparat	ungeschüttelt			geschüttelt			Differenz	
	dunkelviolett	violett	blau	dunkelviolett	violett	blau	violett	blau
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Kartoffelstärke I	4	20	9	0	60	9	40	0
	4	30	10	0	62	10	32	0
Kartoffelstärke II	4	26	10	0	60	11	34	+1
	5	20	10	0	60	11	40	+1
Kartoffelstärke III	3	31	10	0	61	10	30	0
Puddingmehl I	2	50	10	0	66	10	16	0
Puddingmehl II	2	46	11	0	67	10	21	—1
	1	65	11	0	74	11	9	0
Puddingmehl III	2	55	10	0	72	9	17	—1

gen zur Anwendung. Da bei 0,05 proz. Lösungen einfachere Verhältnisse vorliegen als bei höher konzentrierten, beispielsweise 0,1 proz. Lösungen, werden in Tab. 2 auszugsweise erst die bei diesen Lösungen erhaltenen Resultate gebracht.

Miteinander verglichen werden in der Tab. 2 nur die dunkelblauviolette, die violette und die mittelblaue Zone der Chromatogramme, da diese für die einzelnen Präparate am charakteristischsten sind. Bei sämtlichen geschüttelten Präparaten findet man am oberen Ende der Säule eine schwach bräunlicholivfarbene etwa 1—2 mm hohe Zone. Die hellblaue, direkt über der mittelblauen Zone liegende, ist in teilweiser Abhängigkeit von der Versuchsführung meist 10 mm hoch; die zweite, untere hellblaue Zone ist öfters schwer genau abzulesen und soll daher zur Auswertung der Chromatogramme vorläufig nicht mit herangezogen werden.

Von den drei untersuchten Kartoffelstärkemehlen ist I ein in üblicher Weise in kleinem Maßstabe aus Kartoffeln selbst gewonnenes Präparat, II und III sind verschiedene, noch nicht lange, etwa 2 Monate, gelagerte handelsübliche Produkte „Hochfein". Entsprechendes gilt für die drei Puddingmehle[7]). Wie ersichtlich, unterscheiden sich die Lösungen der Präparate beider Gruppen im Chromatogramm besonders in ungeschütteltem Zustande typisch voneinander. Die Kartoffelstärken, die bei ihrer Gewinnung gegenüber den Puddingmehlen intakter geblieben sind, geben höhere dunkelblauviolette Zonen, 3—5 mm gegenüber 1—2 mm, und schmälere violette Zonen, 20—31 gegenüber 46—65 mm. Die blauen Zonen der Chromatogramme beider Gruppen gleichen einander: Höhe der Zonen ~10 mm.

Im für das dunkelblauviolette und das violette Gebiet gebrachten Zahlenmaterial tritt deutlich ein Zusammenhang zwischen diesen beiden violetten Zonen hervor. Einer schmäleren dunkelblauvioletten Zone entspricht eine breitere violette und umgekehrt. Nähere Einblicke in die hier vorliegenden Verhältnisse und Zusammenhänge gewähren Untersuchungen der gleichen Lösungen nach Schütteln derselben. Wie ersichtlich, ist durch eine mechanische Einwirkung der alte Lösungszustand in allen Fällen verändert worden. Auf dem Chromatogramm ist die dunkelblauviolette Zone verschwunden, stattdessen hat die violette Zone einen mehr oder weniger großen Zuwachs erfahren, wodurch sich die anfänglichen Verschiedenheiten der violetten Zone der Lösungen der einzelnen Präparate stark ausgeglichen haben. Dividiert man die Differenz der violetten Zonenteile vor und nach dem Schütteln durch die Höhe der dunkelblauvioletten Zone der ungeschüttelten Lösungen, so erhält man Werte von 8—10 mm, das heißt, das Verschwinden von 1 mm dunkelblauviolett hat das Auftreten von 8—10 mm violett zur Folge. Der die dunkelblauviolette Zone bedingende Stärkebestandteil ist durch den Schüttelprozeß zerstört, es tritt dafür mehr nicht assoziiertes Amylopektin auf.

Die blauen Zonen sind durch das Schütteln praktisch nicht geändert worden, lassen jedoch eine Tendenz zum Anwachsen erkennen. Auch treten Zusammenhänge zwischen mittelblau und hellblau insofern hervor, als man trotz der unscharfen Begrenzung der hellblauen Zone besonders bei den Puddingmehlen erkennt, daß einer gegenüber dem Erwarteten zu geringen Höhe der mittelblauen Zone die hellblaue untere Zone, die Höhen zwischen 5 und 15 mm zeigt, entsprechend länger erscheint und umgekehrt.

Aus dem Anstieg der violetten Zone nach Verschwinden des dunkelblauvioletten Komplexes bei nur geringer Zunahme der blauen Zone ist zu schließen, daß es sich bei dem die dunkelblauviolette Zone gebenden Stärkebestandteil in der Hauptsache um aggregierte Amylopektinmoleküle handeln muß. Falls in den Komplex auch Amylosemoleküle mit eingebaut sein sollten, so dann doch nur in so geringen Mengen, daß sie bei dem angewandten chromatographischen Untersuchungsverfahren nicht stets mit Sicherheit nachweisbar sind.

Es wurde auch versucht, den vom Al_2O_3 adsorbierten Komplex vor Sichtbarmachung durch J-JK durch Schütteln mit wenig Wasser vom Al_2O_3 zu trennen und gleichzeitig zu spalten. Wird eine derartige wässerige Aufschlämmung auf eine neue Al_2O_3-Säule gegeben und diese mit J-JK behandelt, so findet man eine verkürzte dunkelblauviolette Zone, eine hellviolette Zone und auch Spuren von hellblau, was für das Vorliegen von — wenn auch wenig Amylose — im Komplex spricht.

Ein Unterschied im Chromatogramm der Präparate der beiden Gruppen, der Kartoffelstärken und Puddingmehle, ist auch nach dem Schütteln der Lösungen vorhanden. Die Präparate ersterer Gruppe geben eine deutlich niedrigere violette Zone von ~60 mm gegenüber ~70 mm bei den Puddingmehlen.

Werden statt 0,05 proz. Lösungen solche höherer Konzentration chromatographisch vergleichsweise vor und nach dem Schütteln untersucht, so

Tabelle 3

Durch Schütteln hervorgerufene Veränderungen in 0,1 proz. Stärkelösungen

Präparat	ungeschüttelt			geschüttelt			Differenz	
	dunkelviolett	violett	blau	dunkelviolett	violett	blau	violett	blau
	mm	um	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Kartoffelstärke I	—	—	—	0	65	20	—	—
Kartoffelstärke II	—	—	—	0	52	9	—	—
Puddingmehl I	6	38	11	0	68	20	30	9
Puddingmehl II	4	47	21	0	67	21	18	0
Puddingmehl III	4	65	11	0	91	22	26	11
	4	66	11	0	89	11	23	0

[7]) Präparat I ist durch 75 Min. währende Einwirkung von verdünnter HCl bei 52° auf Kartoffelstärke gewonnen worden.

findet man meist weniger übersichtliche Verhältnisse. Lösungen von 0,1 % von nicht zu lange gelagerter Kartoffelstärke lassen sich in ungeschütteltem Zustande öfters nicht chromatographieren, da sie sich nur schwer oder überhaupt nicht durch die Säule filtrieren lassen. Nach Schütteln gehen sie jedoch durch die Säule, und die dunkelblauviolette Zone tritt, wie bei verdünnteren Lösungen, wie die auszugsweise gebrachten Angaben der Tab. 3 zeigen, nicht mehr auf.

Die violette Zone zeigt bei 0,1 proz. Lösungen Höhen von ~ 50—65 mm, statt wie auf Grund der Untersuchungen bei verdünnteren, 0,05 proz. Lösungen zu erwarten wäre, von ~ 120 mm. Was die mittelblaue Zone betrifft, so hat man im Falle des Stärkemehlpräparates I die auf Grund der Untersuchungen an 0,05 proz. Lösungen zu erwartende 20 mm hohe blaue Schicht der Amylose, nicht dagegen bei Präparat II. In letzterem Falle, wie auch bei den die violette Zone gebenden Amylopektinanteilen, sind bei den 0,1 proz. Lösungen die einzelnen Molekülaggregate auch durch den Schüttelprozeß anscheinend noch nicht vollständig gespalten, so daß eine im Vergleich zu den 0,05 proz. Lösungen zu geringe Zonenhöhe erhalten wird.

Im Falle der Puddingmehle lassen sich Chromatogramme außer von geschüttelten auch von ungeschüttelten 0,1 proz. Lösungen darstellen. Wie die Angaben der Tab. 3 zeigen, entspricht die Höhe der bei ungeschüttelten Lösungen erhaltenen dunkelblauvioletten Schicht der einzelnen Präparate den bei 0,05 proz. Lösungen gefundenen Werten, sie sind wie zu erwarten in der Regel doppelt so hoch wie bei letzteren Lösungen. Die violette Zone erscheint dagegen gegenüber den 0,05 proz. Lösungen viel zu niedrig, während die Höhe der blauen Zone bei Präparat II mit ~ 20 mm den Erwartungen entspricht, nicht dagegen bei I und III.

Nach Schütteln der Lösungen werden die Verhältnisse übersichtlicher. Den verschwundenen dunkelblauvioletten Zonen entsprechen höhere violette Zonen, deren Höhe jedoch bei weitem nicht an die auf Grund der Untersuchungen von 0,05 proz. Lösungen erwarteten heranreicht. Auch hat das Verschwinden von 1 mm Schichthöhe der dunkelblauvioletten Zone nur einen Zuwachs von 5 bis 6 mm der violetten Zone erbracht, statt von ~ 10 mm, wie bei 0,05 proz. Lösungen gefunden war. Die Lösungen von 0,1 % sind demnach noch zu konzentriert, als daß vorliegende höhere Aggregate von Amylopektinmolekülen, die auf dem Chromatogramm eine dunkelblauviolette Zone geben, durch mechanische Einwirkung vollständig gespalten werden könnten. Die der Amylose entsprechende mittelblaue Zone wird durch den Schüttelprozeß gleichfalls beeinflußt. Erst nach mechanischer Bearbeitung zeigt die blaue Zone bis auf einen Fall von Präparat III die erwartete Höhe von ~ 20 mm entsprechend bei 0,05 proz. Lösungen gefundenen ~ 10 mm. Für die auf die mittelblaue Zone folgende hellblaue Zone gilt das gleiche wie bei den 0,05 proz. Lösungen. Es liegt ein Gleichgewichtszustand zwischen den Anteilen der Stärke, die diese beiden blauen Zonen bedingen, vor. Meist, besonders bei den Puddingmehlen, findet man, daß bei zu geringer Höhe der mittelblauen Zone eine gleiche oder etwas größere Menge von hellblau zusätzlich auftritt. Auch macht sich hier wieder eine Tendenz zum Größerwerden der blauen Zonen nach Schütteln der Lösungen bemerkbar.

6. Durch Verdünnen hervorgerufene Strukturänderungen in verdünnten Stärkelösungen

Das in Tab. 2 und 3 auszugsweise gebrachte Versuchsmaterial über die durch mechanische Einwirkung bei 0,1 und 0,05 proz. Lösungen bewirkten Veränderungen im Lösungszustand der in den Lösungen vorliegenden Bestandteile der Stärke gibt gleichzeitig einen Überblick über die Veränderungen, die bei Verdünnen einer 0,1 proz. Lösung auf 0,05 % auftreten können. Die Lösungsverhältnisse der einzelnen Stärkebestandteile sind auch in diesen verdünnten Lösungen noch recht kompliziert. Übersichtlichere Verhältnisse sind bei Puddingmehlen zu erwarten und auch zu finden als bei Stärkemehlen. Die die Amylose anzeigende ~ 20 mm hohe blaue Zone einer 0,1 proz. geschüttelten Lösung von Puddingmehl verringert sich bei Verdünnen auf 0,05 %, auch um die Hälfte, auf ~ 10 mm. Lagen in der 0,1 proz. Lösung jedoch noch Doppelmoleküle vor, wie beim Versuch mit Puddingmehl III, das heißt, die 0,1 proz. Lösung zeigte eine nur 11 mm hohe mittelblaue Zone, so werden diese durch den Verdünnungsvorgang getrennt, und man erhält auf dem Chromatogramm wiederum eine ~ 10 mm hohe mittelblaue Zone. Geschüttelte Lösungen von Kartoffelstärken geben das gleiche Bild wie die Puddingmehle.

Ungeschüttelte Lösungen lassen ebenfalls erkennen, daß, falls in 0,1 proz. Lösungen noch Doppelmoleküle der Amylose vorliegen, diese durch den Verdünnungsprozeß getrennt werden können. Verdünnen wirkt stets in gleichem Sinne wie Schütteln. Wird weiter als auf 0,05 % verdünnt, beispielsweise auf 0,025 %, so beobachtet man statt einer Abnahme der mittelblauen Zone eine Aufhellung derselben, was auf Veränderungen der Amylosemoleküle — es kann sich auch um Solvatationsänderungen und eine dadurch bedingte geringere Adsorptionsfähigkeit am Al_2O_3 handeln —, hinweist. Die Höhe der hellblauen Zone ist meist nur schwer genau abzulesen. Zudem erhält man bei auf etwa 0,025 % verdünnten Lösungen öfters keine gleichmäßig durchgefärbte blaue Zone mehr, sondern die Zone erscheint fleckig und grießlich, als ob die Amylose innerhalb der Adsorptionssäule ausgeflockt wäre.

Recht übersichtlich sind die Verhältnisse bei den die dunkelblauviolette Zone gebenden Amylopektinaggregaten. Die schmale dunkelblauviolette Zone der 0,1 proz. unge-

schüttelten Lösungen von einigen mm zeigt stets eine dem Verdünnungsgrad entsprechende Verringerung ihrer Höhe. Eine 4 mm hohe Zone einer 0,1 proz. Lösung verringert sich bei Verdünnen auf 0,05 % auf 2 mm; oder eine 2 mm hohe Zone nimmt beim Verdünnen der Lösung um die Hälfte der ursprünglichen Konzentration auf 1 mm ab.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei der violetten Zone. Hier bewirkt Verdünnen von 0,1 auf 0,05% keine entsprechende Verringerung der Zonenhöhe. Im allgemeinen bleibt sie unverändert, was besagt, daß entweder die Amylopektinmoleküle durch den Verdünnungsprozeß weiter aufgeteilt worden sind und damit eine ihrer Anzahl entsprechende hohe Zone geben, oder daß sie sich in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung irgendwie verändern und damit auch verschieden vom Al_2O_3 adsorbiert werden. Die Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen, daß bei stärkerer Verdünnung eine erhöhte Solvatation der Moleküle vorliegt und damit eine weniger energische Adsorption derselben am Al_2O_3 verursacht wird, was einer höheren violetten Zone entsprechen würde. Erst wenn noch weiter als auf etwa 0,05% verdünnt wird, findet man eine Abnahme der violetten Zone, was in Tab. 4 am Beispiel des Puddingmehl II gezeigt wird. Verdünnung höher konzentrierter Lösungen auf 0,025% bewirkt bei allen Stärkepräparaten

Tabelle 4
Abhängigkeit der violetten Zonenhöhe von der Konzentration der Stärkelösung

Präparat	Konz. in %	Lösung ungeschüttelt mm	Lösung geschüttelt mm
Puddingmehl II	0,1	47	67
Puddingmehl II	0,05	46	67
Puddingmehl II	0,025	22	40

einen Rückgang der Höhe der violetten Zone. Hierbei zeigen ungeschüttelte Lösungen im Gebiet unterhalb von 0,05% im allgemeinen Zonenhöhen, wie sie bei Vorliegen von Proportionalität zwischen Konzentration und Zonenhöhe zu erwarten sind. Geschüttelte Lösungen dagegen, die infolge der zusätzlichen Anteile aus dem die dunkelblauviolette Zone gebenden Komplex an Amylopektinmolekülen reicher sind, zeigen auch bei 0,025 proz. Lösungen noch zu hohe Zonenwerte.

7. Der Lösungszustand von Amylose und Amylopektin in verdünnten Lösungen

Die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung von 0,1 proz., 0,05 proz. und noch verdünnteren Lösungen von Kartoffelstärkemehlen und von Puddingmehlen zeigen, daß in in üblicher Weise durch Verkleisterung gewonnenen Lösungen, auch im Falle recht verdünnter Lösungen, noch verhältnismäßig komplizierte Verhältnisse vorliegen. Beide Stärkebestandteile, die Gruppe der Amylose und die Gruppe des Amylopektin, sind in den Lösungen mehr oder weniger aggregiert. Hierbei handelt es sich um das Vorliegen verschiedenartiger Aggregationszustände. Einige dieser Aggregate werden bei mechanischer Bearbeitung der Lösungen verändert, andere durch Verdünnen der Lösungen. Ganz allgemein zeigt sich, was auch zu erwarten ist, daß, je weitgehender die Stärkepräparate bei ihrer Gewinnung im Verlaufe des Fabrikationsprozesses angegriffen worden sind, desto einfachere Verhältnisse man bei chromatographischer Untersuchung der Lösungen findet.

Gegenüber mechanischer Einwirkung empfindlich ist, was als erstes auffällt und wie gezeigt wurde, vor allem ein höherer Amylopektinkomplex, der bei Aufnahme von Chromatogrammen verdünnter, durch Verkleisterung gewonnener, ungeschüttelter Stärkelösungen am oberen Ende der Al_2O_3-Säule adsorbiert wird. Wieweit es sich hier um reine Adsorption, um Austauschadsorption oder um einen gleichzeitig auftretenden Filtereffekt handelt, bleibt vorläufig offen. Mechanische Bearbeitung der Lösungen, wie Schütteln, bringt diesen Komplex zum Verschwinden, während gleichzeitig die Amylopektinzone einen erheblichen Zuwachs erfährt. Wahrscheinlich befinden sich auch geringe Anteile von Amylose in diesem Komplex.

In diesem Zusammenhang wäre der von R. O. Herzog, O. Kratky und E. Petertil[8]) bei Lösungen löslicher Stärke beobachtete Schütteleffekt zu erwähnen. Es wurde beobachtet, daß eine gestandene Stärkelösung eine andere Depolymerisation des Tyndallichtes hervorruft als unmittelbar nach kräftigem Schütteln. Es liegt nahe, auch hierfür die chromatographisch nachgewiesene, durch Schütteln bewirkte Spaltung von höheren Amylopektinkomplexen bei gleichzeitiger

[8]) Herzog, R. O., O. Kratky und E. Petertil, Trans. Far. Soc. **29**, 60 (1933).

Erhöhung der Anzahl einfacherer Amylopektinmoleküle verantwortlich zu machen[9]).

Ob es sich bei dem schüttelempfindlichen Amylopektinkomplex um in der Lösung frei bewegliche Molekülzusammenballungen handelt oder um eine die gesamte Lösung durchziehende Struktur, um ein Netzwerk, läßt sich nicht so ohne weiteres entscheiden. Die Tatsache, daß die durch diese Aggregate hervorgerufene dunkelblauviolette Zone am oberen Ende der Al_2O_3-Säule auch bei sehr starkem Verdünnen der Stärkelösungen gesetzmäßig abnimmt, spricht für die erste Annahme.

Die auf dem Chromatogramm eine violette Zone gebenden Amylopektinanteile können, was bei Verdünnen der Lösungen hervortritt, scheinbar gleichfalls weiter aufgeteilt werden. Verdünnen einer 0,1 proz. Lösung um die Hälfte bewirkt nicht einen entsprechenden Rückgang der violetten Zone, sondern sie erscheint länger als erwartet, was für eine Aufspaltung und damit Vermehrung der Amylopektinmoleküle im Maße des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes spricht, oder auf Änderungen des Solvatationszustandes und damit geringerer Adsorptionsfähigkeit am Al_2O_3 oder auf sonstige Änderungen des Amylopektin, so auf Änderung des Komplexbildungsvermögens mit Jod hinweist. Erst bei Konzentrationen von etwa 0,025% und weniger findet man Proportionalität zwischen Konzentration und Zonenhöhe.

Die Amylose, die auf dem Chromatogramm die mittelblaue und hellblaue Zone gibt, zeigt beim Vergleich mit Amylopektin beim Verdünnen ihrer Lösungen ein von diesem deutlich abweichendes Verhalten. In 0,1 proz. Lösungen liegt die Amylose in der Regel in Form von Doppelaggregaten vor, die in Abhängigkeit vom Präparat, leichter bei Puddingmehlen als bei Stärkemehlen, durch Schütteln oder durch Verdünnen der Lösungen gespalten werden können. Diese auf dem Chromatogramm der mittelblauen Zone entsprechenden Amyloseanteile stehen in einem Gleichgewicht mit anderen Amyloseanteilen, die auf dem Chromatogramm eine auf die mittelblaue Zone folgende hellblaue Zone geben. Bei diesen Amyloseanteilen kann es sich um kleinere Molekülaggregate oder anders solvatisierten oder sonstwie veränderten Anteilen handeln. Verdünnen der Stärkelösungen unter 0,025% führt zu einer steigenden Aufhellung der mittelblauen Zone, so daß sie immer schwerer von der hellblauen zu trennen ist und man einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Amylosemenge und Konzentration nicht mehr deutlich erkennen kann. Störend macht sich außerdem ein Fleckigwerden der blauen Zonen bei sehr weitgehenden Verdünnungen bemerkbar.

8. Schlußbetrachtungen

Es ist ersichtlich, daß die chromatographische Untersuchungsmethodik bei verdünnten Stärkelösungen vor anderen Untersuchungsverfahren den großen Vorteil hat, daß Veränderungen im Lösungszustand der Stärke getrennt nach Änderungen des Amylopektins und der Amylose beobachtet werden können. Gewonnene Bestimmungsdaten betreffen nicht das Gemisch der in einer Stärkelösung vorliegenden verschiedenen Anteile, sondern man erkennt, welche Stärkekomponente unter der Einwirkung wechselnder Versuchsbedingungen eine Änderung erfahren hat.

Bei dem zum Problem des Lösungszustandes der Stärke, beziehungsweise der sie zusammensetzenden Grundbestandteile, der Gruppe der Amylose und der Gruppe des Amylopektins gebrachten Tatsachenmaterial handelt es sich, was hervorgehoben werden muß, vorläufig nur um Erscheinungen in einem begrenzten Konzentrationsgebiet. Konzentriertere als 0,1 proz. wässerige Stärkelösungen lassen sich unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht chromatographieren, da sie sich nicht durch die Säule filtrieren lassen. Bei Konzentrationen unter etwa 0,025% wiederum werden die Farben auf der chromatographischen Säule in vielen Fällen so schwach und die Zonenablesung so ungenau, daß auch hier der Chromatographie in ihrer derzeitigen Anwendungsweise eine Grenze gesetzt ist.

Eine Verbreiterung der Versuchsbasis und ein systematischer Ausbau der bisher gewonnenen Resultate werden es jedoch ermöglichen, auch Einblicke in das Gebiet höherer Konzentrationen der Stärke, das hauptsächlich für die Technik von Interesse ist, zu gewinnen. Im Gebiet geringster Konzentrationen, wo andere Untersuchungsmethoden versagen, verspricht die Chromatographie bei geeigneter Versuchsführung ebenfalls weitere Einblicke in die Lösungszustände der einzelnen Bestandteile der Stärke.

[9]) Keinen Zusammenhang mit vorliegenden Erscheinungen dürften bei Stärkesuspensionen beobachtete Thixotropieerscheinungen haben, wie sie beispielsweise beschreiben: H. Freundlich und H. L. Röder, Trans. Far. Soc. **34**, 308 (1938) oder H. R. Kruyt und F. G. v. Selms, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **43**, 1171 (1941). Vgl. auch M. C. Markley, Cereal Chem. **14**, 434 (1937).

Erst bei Vorliegen von mehr Versuchsmaterial soll versucht werden, die in verdünnten Stärkelösungen nachgewiesenen Erscheinungen mit Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden in Beziehung zu setzen, um festzustellen, inwieweit die bisherigen recht lückenhaften Anschauungen über den Lösungszustand der Stärke zu Recht bestehen, und inwieweit die bisherigen Erkenntnisse auf Grund chromatographisch gewonnener Resultate weiter ausgebaut werden können.

Zusammenfassung

Die Stärkechromatographie mit Hilfe von Al_2O_3 eignet sich nicht nur zum getrennten Nachweis von in Stärkelösungen vorliegenden und mit Jod farbige Komplexe gebenden verschiedenen Einzelbestandteilen der Stärke, sondern es lassen sich mit ihrer Hilfe mannigfaltige Einblicke in den Lösungszustand der Stärke in verdünntesten Lösungen gewinnen.

Für die Stärkechromatographie am geeignetsten ist die zweiteilige (sauer/basisch) Al_2O_3-Säule, wobei durch n/400 J-JK-Lösung die adsorbierten Stärkebestandteile sichtbar gemacht werden.

In Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad oder einer mechanischen Bearbeitung der Lösungen erhält man auf der chromatographischen Säule charakteristische Zonenveränderungen.

Verdünnte Lösungen von Kartoffelstärke zeigen weniger einfache Verhältnisse als Puddingmehle gleicher Konzentration, ohne daß jedoch von einem prinzipiellen Unterschied gesprochen werden kann.

Auch in 0,1proz. und noch niedriger konzentrierten Lösungen von Kartoffelstärke hat man es nicht mit einfachen und übersichtlichen Lösungsverhältnissen zu tun. Beide die Stärke aufbauenden Kohlenhydratgruppen, die Gruppe der Amylose und die Gruppe des Amylopektin liegen in den Lösungen noch in verschieden assoziierten Formen vor.

In durch Verkleisterung von Kartoffelstärke oder Puddingmehl gewonnenen Lösungen befinden sich auch bei größten Verdünnungen noch höhere Aggregate von Amylopektin. Schütteln der Lösungen führt zur Zerstörung der Aggregate. Solche geschüttelte Lösungen lassen sich nicht nur leichter filtrieren, sondern ihr Chromatogramm zeigt nicht mehr die für diese Aggregate charakteristische Zone bei gleichzeitigem Anwachsen der zweiten Amylopektinzone.

Vorliegende Amyloseanteile können in Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad und mechanischer Beanspruchung in zwei Teile zerfallen. Diese Amyloseanteile stehen mit andersartigen Amyloseanteilen, mit kleineren oder anders solvatisierten oder sonstwie veränderten Anteilen in einem gewissen Gleichgewicht, was das nebeneinander Auftreten einer mittelblauen und hellblauen Zone bedingt.

Bis zu Konzentrationen von etwa 0,025% hinunter ändern sich die chromatographischen Zonenhöhen von Amylose und Amylopektin im allgemeinen nicht gesetzmäßig entsprechend vorgenommenen Konzentrationsänderungen. Ursache hierfür können sein: Änderungen in der Molekül- oder Teilchengröße, Solvatationsänderungen und damit Änderungen in der Adsorptionsfähigkeit am Al_2O_3 oder Änderungen im Komplexbildungsvermögen der einzelnen Stärkebestandteile mit Jod.

Bei Untersuchungen von auch verdünntesten Stärkelösungen mit Hilfe verschiedenster physikalisch-chemischer Methoden empfiehlt es sich stets die Lösungen vor Beginn der Messungen kräftig zu schütteln, da dadurch einfachere Lösungsverhältnisse erhalten werden.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz
(Vorstand Prof. Dr. G. F. Hüttig)

Über den Einfluß der Schüttart von festen gepulverten Adsorbentien auf die Gasadsorption

Von H. Schreiner

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1951)

Die experimentellen Untersuchungen von Adsorptions-Phänomenen sind in vielen Fällen durch unerwünschte, aber häufig wenig beachtete Einflüsse gestört, wodurch die eigentlichen Adsorptionsergebnisse beeinflußt werden. Es wird versucht, alle störenden Einflüsse durch entsprechende Arbeitstechnik zu vermeiden bzw., wenn dies nicht möglich ist, diese bei der mathematischen Auswertung zu eliminieren. G. F. Hüttig; H. Schreiner und R. Klein (1) besprechen die folgenden durch Beobachtungen belegten Einflüsse auf Adsorptions-Phänomene: 1. Belag der Adsorbensoberfläche durch ein Fremdgas, 2. Veränderungen der Adsorbensoberfläche infolge Adsorption und darauffolgender Desorption eines Gases (2), 3. Veränderungen der Bindungsfestigkeit zwischen Adsorbens und Adsorptiv mit der Zeit (3) und 4. Der Einfluß des „erst angebotenen Druckes" auf den Verlauf der Adsorptions-Isotherme (4).

Bei den oben zitierten Arbeiten ist der Einfluß der Schüttart des Adsorbens nicht näher untersucht. Wie bei den meisten Adsorptionsuntersuchungen wurde bei diesen Versuchen das Adsorbens mit kleiner Schütthöhe in einem Kölbchen mit flachem Boden

ausgebreitet. Wenn bei einer Veränderung der Adsorbenseinwaage die Schüttart (Form und Dichte des geschütteten Pulvers) nicht merklich verändert wird, verhalten sich die adsorbierten Mengen proportional der Einwaage. Bei dem folgenden Beispiel wurden die Adsorptionsisothermen von Methanol an Bariumsulfat bei sonst gleichen Bedingungen gemessen. Nur die Größe der Einwaage wurde variiert, das eine Mal wurden 2 g, das andere mal 4 g Bariumsulfat zur Messung verwendet. Die Abb. 1 zeigt diese Adsorptionsisothermen.

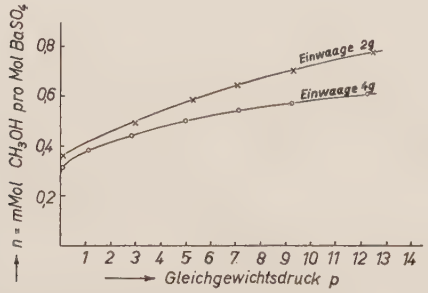

Abb. 1 System: $BaSO_4/CH_3OH$
Einwaagenabhängigkeit bei gleicher Schüttart des Adsorbens

Auf der Ordinate sind die adsorbierten Mengen in Millimol Methanol pro Mol Bariumsulfat aufgetragen. Für den Fall, daß die Größe der Einwaage keinen Einfluß auf den Verlauf der Adsorptionsisotherme hat, müßten die beiden Isothermen im Diagramm zusammenfallen. Da dies nicht der Fall ist (vgl. Abb. 1), ergibt sich aus diesem Versuch, daß die adsorbierte Menge der Einwaage nicht proportional ist, bzw. daß sie mit kleiner werdender Einwaage ansteigt. Obwohl bei beiden Isothermen das Bariumsulfat im gleichen Kölbchen mit flachem Boden geschichtet wurde, ergab sich als einziger Unterschied bei der 4 g Einwaage eine etwas größere Schichthöhe. Daß bei der 4 g Einwaage weniger adsorbiert wurde, läßt sich also, da alle anderen Untersuchungsbedingungen konstant gehalten wurden, nur auf die verschiedene Schütthöhe zurückführen. Die gleichen Verhältnisse wurden auch von R. Klein (l. c.) am System α-Al_2O_3/CH_3OH gefunden. In Abb. 2 ist die adsorbierte Menge in Abhängigkeit von der Einwaage dargestellt.

Bei diesem System lassen sich Bedingungen wählen, wo die adsorbierte Menge pro Mol Adsorbens für verschieden große Einwaagen nahezu gleich ist. Dies ist dann der Fall, wenn die Vergrößerung der Einwaage so durchgeführt werden kann, daß bei gleich-

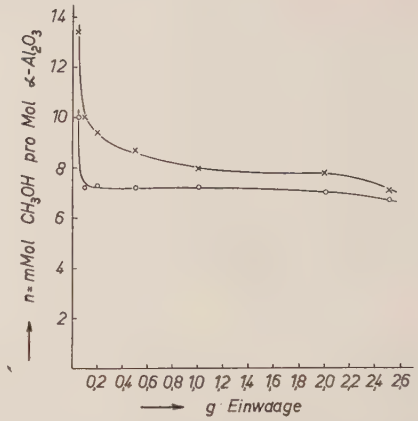

Abb. 2 System: α-Al_2O_3/CH_3OH. Einwaagenabhängigkeit bei gleicher Schüttart des Adsorbens. Die untere Kurve zeigt die n-Werte im Schnitt bei 10 Torr durch die Isothermen bei einem erstangebotenen Druck von 2 Torr bei verschiedener Einwaage. Die obere Kurve zeigt dieselben Messungen bei einem erstangebotenen Druck von 8 Torr

bleibender Schütthöhe nur die Schüttfläche vergrößert wird.

Aus diesen einleitenden Versuchen erkennt man, daß die Schüttform eines festen Adsorbens bei allen Adsorptionsmessungen beachtet werden muß, weil diese als weitere Variable die Ergebnisse beeinflussen kann. Um den Einfluß der Schüttform näher zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt. Im Gegensatz zu den einleitenden Messungen werden hier alle Parameter einschließlich der Einwaage konstant gehalten und einzig und allein die Schüttform des Adsorbens variiert. Bei den nachfolgenden Bedingungen wurde die Adsorption von Methanol an a) Elektrolytkupferpulver, b) Bariumsulfat und c) α-Aluminiumoxyd gemessen. Bedingung 1. Das Adsorbens befindet sich im senkrechtstehenden Adsorptionsgefäß mit flachem Boden bei möglichst kleiner Schütthöhe lose ausgebreitet. Bedingung 2. Das Adsorbens wird in ein zylindrisches Glasrohr von 4,8 mm Durchmesser geschichtet, ohne die größtmögliche Schüttdichte zu erreichen. Bedingung 3. Das Adsorbens wird während der Messungen ständig umgeschichtet, so daß die Schüttoberfläche laufend durch andere Pulverteilchen gebildet wird.

Die Meßanordnung für Adsorptionsuntersuchungen wurde schon wiederholt an anderer Stelle beschrieben, vgl. G. F. Hüttig und G. Pietzka (5).

Sie besteht im Prinzip aus zwei mit einem Hahn absperrbaren Kölbchen für Adsorbens und Adsorptiv sowie einer Druckmeßeinrichtnug. Eine gewisse Schwierigkeit entstand bei der Erfüllung der Forderung, das Adsorbens während der Messung in Bewegung zu halten und dabei ständig umzuschichten (Bedingung 3). Dies wurde durch Drehen des Kölbchens in der um 45° geneigten

Schliffhülse erreicht. Es genügen etwa 4 bis 6 Umdrehungen pro Minute, wodurch das Adsorbens so umgewälzt wird, daß die darunterliegenden Teilchen abwechselnd wieder an die Oberfläche kommen.

Als Adsorptiv wurde Methanoldampf verwendet. Azetonfreies Methanol von Schering wurde über Kupfersulfat getrocknet und zweimal fraktioniert destilliert.

Als Adsorbentien wurden verwendet: a) Ein Elektrolytkupferpulver des Metallwerkes Plansee. Ein Siebanteil kleiner als 60 μ zeigte unter dem Mikroskop die typisch verästelte Struktur des Elektrolysepulvers mit gleichmäßiger Kornbeschaffenheit. b) Das Korundpulver wurde aus Merkschem Reinstaluminium durch Lösen in p. A. Salzsäure und Fällen mit p. A. Ammoniak nach einer Vorschrift von W. Biltz hergestellt. Der Niederschlag wurde im Heißwassertrichter filtriert, bei 1100° C geglüht und in der Achatreibschale gepulvert. Eine Siebfraktion zwischen 60 und 88 μ wurde für die Untersuchung verwendet. c) Das Bariumsulfat wurde durch Fällung von p. A. Bariumchlorid mit p. A. Schwefelsäure hergestellt, darauf durch ein Zsigmondy-Filter filtriert und im Muffelofen bei 400° geglüht. Auch hier wurde eine Siebfraktion zwischen 60 und 88 μ verwendet.

Durch die oben beschriebenen Arbeitsbedingungen lassen sich die einzelnen die Adsorption beeinflussenden Faktoren übersehen. Bei Bedingung 1 ist infolge der kleinen Schütthöhe die Diffusion des Adsorptivs zu den tieferliegenden Pulverteilchen zu vernachlässigen. Dagegen wird bei Bedingung 2 die Diffusion des Adsorptivs durch die hohe Schüttform des Adsorbens vergrößert. Zusätzlich könnte hier die für das Adsorptiv zugängliche Oberfläche infolge der Berührungsflächen zwischen den einzelnen Teilchen bereits beobachtbar verkleinert werden. Der Diffusionseinfluß wird die Adsorptionskinetik verlangsamen, doch wird sich nach bestimmter Zeit das Adsorptionsgleichgewicht einstellen. Dagegen wird eine Verkleinerung der Adsorptionsoberfläche infolge Teilchenberührung eine kleinere Adsorption bewirken. Bei der Bedingung 3 wird sowohl der Diffusionseinfluß, als auch eine Verkleinerung der Adsorptionsoberfläche vermieden. Bei diesen Versuchen werden die maximal adsorbierbaren Mengen beobachtet.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abb. 3, 4 und 5 für Kupfer, Bariumsulfat und α-Aluminiumoxyd dargestellt.

Bei allen drei Diagrammen liegen die nach Bedingung 2 (große Schütthöhe) aufgenommenen Isothermen II tiefer, d. h. es wird weniger adsorbiert. Alle Isothermen sind unter Einhaltung stets der gleichen Einstellzeit von 10 Minuten aufgenommen. Verfolgt man die Adsorptionskinetik über einen längeren Zeitraum, so nähert sich die Isotherme II der Isotherme I, ohne sie jedoch völlig zu

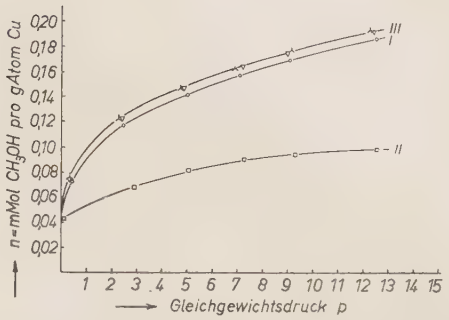

Abb. 3 System: Kupfer/CH_3OH. Die nach den Bedingungen 1, 2 oder 3 aufgenommenen Isothermen sind mit I, II und III gekennzeichnet

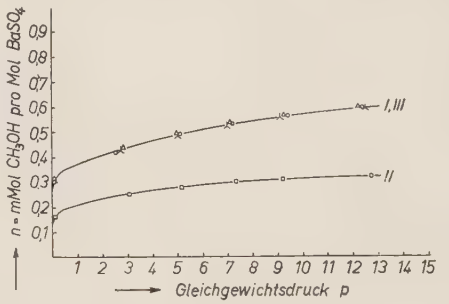

Abb. 4 System: $BaSO_4/CH_3OH$

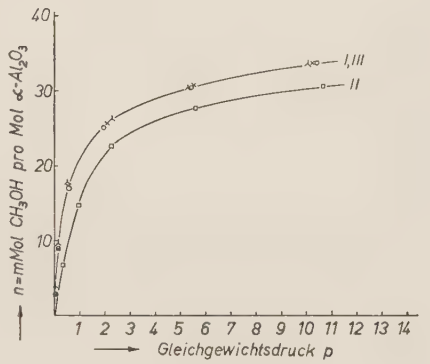

Abb. 5 System: α-Al_2O_3/CH_3OH

erreichen. Daraus folgt, daß bei hoher Schichtung des Adsorbens die Diffusion des Adsorptivs als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend für die Adsorption wird. Hier kann die Adsorptionskinetik auch mit Hilfe der Diffusionsgesetze beschrieben werden. Die dann noch bestehende Differenz zwischen den Isothermen II und I läßt sich mit einer Oberflächenabdeckung infolge Teilchenberührung bei hoher Schichtung erklären. Die Diffusion des Adsorptivs durch das pulverförmige Adsorbens wird durch die Form und Größe der Teilchen, durch Schütthöhe und Schüttdichte beeinflußt. Die nach Bedingung 1 und 3 gemessenen Isothermen I bzw. III fallen für Bariumsulfat (Abb. 4) und α-Aluminiumoxyd (Abb. 5) zusammen, wogegen sich die an Kupfer (Abb. 3) deutlich unterscheiden. Das

heißt bei Bariumsulfat und α-Aluminiumoxyd hat die Diffusion des Adsorptivs durch die Adsorbensschicht der nach Bedingung 1 aufgenommenen Isothermen keinen Einfluß auf die Adsorption. Ebenso konnte hier keine Oberflächenabdeckung durch die Schüttung des Pulvers beobachtet werden. Demgegenüber wird an Kupferpulver (Abb. 3) bei flacher Schüttung bei 10 Torr Gleichgewichtsdruck um 4% weniger adsorbiert als bei dem Versuch mit bewegtem Adsorbens.

Zusammenfassung

Es wird der Einfluß der Schüttart von gepulverten Adsorbentien auf die Gasadsorption untersucht. Bei großer Schütthöhe wird die Adsorptionskinetik durch den langsameren Diffusionsvorgang des Adsorptivs zu den tieferliegenden Adsorbensschichten bestimmt. Aber auch nach längeren Einstellzeiten wird hier eine etwas kleinere Adsorption als bei der ebenen Schichtung beobachtet, was auf eine Verkleinerung der Adsorbensoberfläche infolge der Teilchenberührung zurückgeführt wird. Es ändert sich jedoch die Adsorption schon bei kleinen Veränderungen der Schüttform, wie sie z. B. eine Einwaagenvariation zur Folge hat. Nur für den Fall, daß bei konstanter Schütthöhe und Schüttdichte eine Einwaagenvergrößerung auf größerer Schüttfläche erfolgt, ist die adsorbierte Menge der Einwaage proportional. Durch Versuche, bei welchen während der Messung das Adsorbens ständig umgeschichtet wurde, konnten die durch Schüttung bewirkten Einflüsse ausgeschaltet werden. Für genaue Messungen von Gasen und Dämpfen an pulverförmigen festen Adsorbentien muß die Schüttform beachtet werden. Bei gleichen Einwaagen und sonst identischen Bedingungen kann bei Variation der Schüttform die adsorbierte Menge bis zu 10% verändert werden.

Literaturverzeichnis

1) Hüttig, G. F., H. Schreiner und R. Klein, Kolloid-Z. **119**, 157 (1950).
2) Schreiner, H., Z. anorg. Chem. **262**, 113 (1950).
3) Hüttig, G. F., H. Schreiner und R. Klein, Mh. Chem. **81**, 101 (1950).
4) Klein, R., Diss. (Graz 1950).
5) Hüttig, G. F. und G. Pietzka, Mh. Chem. **78**, 185 (1948).

Aus der Anorganischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Katalytische Wirkungen von Aktivkohle

Von G. Brinkmann

(Eingegangen am 12. Juli 1951)

In der Arbeit von M. H. Fischer und W. J. Suer: „Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz“[1]) wird mitgeteilt, daß sich Eiweißstoffe wie Blutfibrin und Kasein wie das Ferment Katalase verhalten, wenn sie nach einer Behandlung mit Alkalilauge mit H_2O_2-Lösungen in Berührung kommen. Es wird ferner gezeigt, daß reines Kaliumfibrinat nicht katalytisch auf die Zersetzung von H_2O_2 wirkt, daß aber diese Wirkung eintritt, wenn Kalilauge hinzugegeben wird. Danach könnte man annehmen, daß an das Eiweißgerüst gebundene OH-Gruppen für die Katalase-Wirkung verantwortlich sind.

Die in der zitierten Arbeit vertretenen Auffassungen sind wohl etwas zu einseitig und dürften vom Standpunkte der Physiologen Widerspruch finden. Daß aber tatsächlich an einer festen Oberfläche gebundene OH-Gruppen in starkem Maße die Zersetzung von H_2O_2 katalytisch beschleunigen können, ist vom Verfasser bei der Untersuchung der katalytischen Wirkung von Aktivkohle auf die Zersetzung von H_2O_2 gefunden worden[2]). Da es sich bei Aktivkohle um einen im Vergleich zu Eiweißstoffen einfach gebauten Körper handelt, kann es wertvoll sein, mindestens einen bestimmten Ausschnitt des hier stattfindenden Reaktionsgeschehens an einem Modell, dessen Mechanismus besser durchschaubar ist, zu studieren. Den ersten wesentlichen Schritt zu einer derartigen Arbeitsweise hat bekanntlich O. Warburg[3]) getan, als er die katalytische Oxydation von Aminosäuren an Blutkohle als Modell für die Atmung in der Zelle betrachtete.

Ehe etwas näher auf den Mechanismus der Zersetzung von H_2O_2 an Aktivkohle eingegangen wird, soll schon erwähnt werden, daß die Aktivkohle auch die Wirkung einer Oxydase haben kann, wie es in der Arbeit von Fischer und Suer ebenfalls für Eiweiß in Gegenwart von Alkali angegeben wird; sie kann auch als autoxydatives System reagieren. Es ist be-

[1]) Kolloid-Z. **119**, 1, 85 (1950).

[2]) Brinkmann, G., Angew. Chem. **61**, 378 (1949).

[3]) Warburg, O., Biochem. Z. **119**, 134 (1921).

kannt, daß auch hydrolytische Vorgänge an der Oberfläche von Aktivkohle katalytisch beschleunigt werden. Ferner werden noch eine Anzahl von anderen Zerfalls- und Bildungsreaktionen durch Aktivkohle beeinflußt.

Die katalytische Wirkung bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd

In der zitierten Arbeit des Verfassers[2]) wird gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen dem chemischen Charakter der Oberfläche von Aktivkohle und der katalytischen Aktivität gegenüber H_2O_2 besteht derart, daß letztere zunimmt mit der Anzahl der basischen Oberflächengruppen, meßbar durch das Sorptionsvermögen für HCl, und abnimmt mit steigender Anzahl der sauren Oberflächengruppen, meßbar durch das Sorptionsvermögen für NaOH. (Eine genauere Bestimmung des chemischen Charakters der Oberfläche von Aktivkohle ist durchführbar durch Verfolgung der Austauschreaktion in Bezug auf H-, OH- und Cl-Ionen im Salzsäure-Natronlauge-Zyklus, es wird so die Störung der primären Sorption durch blokkierende Ionen ausgeschaltet, die von dem Herstellungsprozeß her vorhanden sein können). Ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Adsorptionskapazität besteht nicht, Aktivkohlen mit hoher Adsorptionskapazität (z. B. Medizinalkohle, Carboraffin) können eine mäßige oder sehr geringe katalytische Aktivität gegenüber H_2O_2 aufweisen, während in Bezug auf das Adsorptionsvermögen geringwertige Kohlen stark zersetzend wirken können.

Für den Mechanismus des Zerfalls von H_2O_2 an Aktivkohle wurde auf Grund bestimmter experimenteller Befunde die Hypothese aufgestellt, daß zunächst eine Austauschreaktion zwischen einer OH-Gruppe der Oberfläche und einem OOH-Ion der Lösung stattfindet. Die durch Anlagerung aktivierte OOH-Gruppe erleidet dann entweder Selbstzerfall oder reagiert mit einem H_2O_2-Molekül unter Rückbildung einer OH-Gruppe:

$$C^+]OH^- + H^+OOH^- \rightleftarrows C^+]OOH^- + H_2O$$

$$C^+]OOH^- + H_2O_2 \rightarrow C^+]OH^- + H_2O + O_2.$$

(Die eckige Klammer deutet an, daß das Kohlenstoffatom sich im Gitterverband befindet).

In späteren Untersuchungen wurde in einem anderen Zusammenhang gefunden, daß bestimmte Aktivkohlen, die nach einer oxydierenden Behandlung praktisch nur saure Gruppen auf ihrer Oberfläche tragen, trotz hoher Adsorptionskapazität keine meßbare katalytische Aktivität gegenüber H_2O_2 in neutraler Lösung aufweisen, wenn dafür gesorgt wird, daß alle Gruppen tatsächlich in der Wasserstofform (vermutlich als an das Kohlegerüst, evtl. noch über ein Sauerstoffatom, gebundene -COOH-Gruppen) vorliegen. Wenn aber durch Behandlung mit Alkalilauge die saure Gruppe in die Salzform (-COONa) überführt wird, so tritt eine katalytische Aktivität gegenüber H_2O_2 auf, die allerdings im Vergleich zu der einer Aktivkohle mit basischen Gruppen sehr gering ist. Durch Einstellung eines Austauschgleichgewichtes von HOOH mit der Oberflächengruppe ist die Konzentration der zum Zerfall neigenden OOH-Gruppen in der Lösung erhöht worden. Ob der Zerfall auch bei völliger Abwesenheit von basischen Gruppen vor sich geht, deren Menge bei diesen Präparaten wahrscheinlich nicht ganz gleich Null war (die Analysenwerte lagen nahe an der Grenze der Bestimmbarkeit durch die verwendete Methode), konnte noch nicht festgestellt werden. Bei einer Kohle mit basischen Gruppen wird durch Behandlung mit Säure die katalytische Aktivität nicht unterdrückt, wohl aber etwas vermindert, was auf eine teilweise Blokkierung der aktiven Stellen durch die Anionen zurückgeführt werden kann.

Die Frage nach der Art der bei der Zersetzung von H_2O_2 wirksamen Oberflächengruppen

Ausgehend von der zuerst von Warburg vertretenen Hypothese, daß die katalytische Aktivität von Aktivkohle für bestimmte Reaktionen bedingt ist durch die Gegenwart von Eisen-Kohlenstoff- und Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff-Komplexen, haben P. F. Bente und J. H. Walton[4]) Versuche durchgeführt, mit deren Hilfe die genannte Hypothese besonders in Hinsicht auf die befördernde Wirkung des in das Kohlenstoffgerüst eingebauten Stickstoffs bewiesen werden soll. Sie haben stickstoffhaltige Präparate sowohl durch Verkohlen von organischen Stickstoffverbindungen wie auch durch Einwirkung von Ammoniak und ni-

[4]) Bente, P. F. u. J. H. Walton, J. phys. Chem. **47**, 133 und 329 (1943). Die Arbeiten von Bente u. Walton sind dem Verfasser erst nach der Veröffentlichung[2]), die auf Untersuchungen aus den Jahren 1939/1940 beruhen, bekannt geworden.

trosen Gasen auf aktivierte Zuckerkohle hergestellt und auf ihre katalytische Wirkung bei der Zersetzung von H_2O_2, außerdem auch bei der Oxydation von Hydrochinon und von Kaliumurat untersucht. Sie fanden in den meisten Fällen, daß mit der Aufnahme von Stickstoff in fester Bindung die katalytische Aktivität der Kohle zunimmt; doch kam es auch vor, daß bei sehr geringer Bindung von Stickstoff eine sehr hohe katalytische Aktivität erreicht wurde. Die Autoren diskutieren die von E. K. Rideal und W. M. Wright[5]) vertretene Meinung, daß dem Stickstoff eine stark aufteilende Wirkung bei der Aktivierung zukommt, glauben aber auch bei Berücksichtigung der starken Unterschiede in den Ergebnissen den Nachweis einer die katalytische Aktivität befördernden Wirkung (promoting action) des Stickstoffs erbracht zu haben.

Nach den auf einer Vielzahl von Messungen der katalytischen Aktivität an Aktivkohlen verschiedener Art beruhenden eigenen Erfahrung werden katalytische Wirkungen, wie sie in den Arbeiten von Bente und Walton mitgeteilt sind, auch mit Aktivkohlen erhalten, die frei von Stickstoff sind oder nur Spuren davon enthalten. Nur die Werte, die bei einem Präparat auftreten, das durch Verkohlen von Hexamethylentetramin mit einer Endausbeute von 0,5—1 % hergestellt war, liegen über den eigenen besten Werten, wobei aber zu bemerken ist, daß die Aktivierung der entsprechenden Aktivkohlen niemals bis zu derartig hohen Verlusten getrieben wurde und daher auch die Aufteilung des Materials nicht so groß war. In eigenen Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak und nitrosen Gasen auf technische Aktivkohlen mit verschiedener Vorbehandlung, bei denen die Art und die Menge der Oberflächengruppen und ihre Stabilität durch Untersuchung des Ionenaustausches im mehrfach wiederholten Salzsäure-Natronlauge-Zyklus bestimmt wurden, war festzustellen, daß in der Anzahl und dem Verhalten der basischen Gruppen kaum ein Unterschied besteht bei Präparaten, die z. B. bei 850° einmal in einem Strom von Ammoniak, einmal in einem Strom von Wasserdampf aktiviert worden waren. Die Ausbildung der basischen Gruppen scheint aber in Gegenwart von Ammoniak schon bei tieferen Temperaturen einzusetzen. Bei Bestimmung der Gleichgewichtseinstellung der Austauschreaktion in einer Lösung von Ammoniumchlorid ist die in der Flüssigkeit auftretende Alkalität im Falle der mit Ammoniak behandelten Kohlen vielleicht ein wenig größer als bei den mit Wasserdampf aktivierten Kohlen, doch liegt der Unterschied nahe an der Fehlergrenze der Methode. Die Deutung dieses geringen Unterschiedes durch eine verschieden starke Aktivität bzw. verschieden starke Basizität der Gruppen ist gewagt. Wahrscheinlich liegen in beiden Fällen die gleichen basischen sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexe vor. Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf oxydierte Aktivkohlen wurden auch von U. Hofmann und G. Ohlerich[6]) angestellt. Diese bewerten die erhaltenen Produkte nach dem Ergebnis der einmaligen Reaktion mit H-Ionen und OH-Ionen, was nach den eigenen Erfahrungen besonders bei Kohlen, die im Verlauf der Herstellung mit ionenbildenden Chemikalien in Berührung gekommen sind, zu Fehlern führt. Ihre Vermutung, daß sich im Temperaturgebiet um 100° durch Reaktion der sauren Oberflächengruppen mit NH_3 ein Ammoniumsalz bildet, wird durch die eigenen Untersuchungen experimentell gestützt. Bei der Temperatur 400° wurde nur eine geringe Zunahme der im Salzsäure-Natronlauge-Zyklus erfaßbaren basischen Gruppen gefunden; diese waren unstabil, schon bei der 4. Wiederholung des Zyklus war der (sehr kleine) Ausgangswert wieder erreicht. Dieses Verhalten läßt sich im Sinne von Hofmann vielleicht durch Amidbildung deuten; allerdings geht bei 400° durch die Behandlung mit NH_3 der größte Teil der aufgebrachten sauren Gruppen verloren, ohne daß eine entsprechende Zahl basischer Gruppen entsteht, wobei aber bemerkt werden muß, daß die sauren Gruppen nach einem anderen Verfahren als bei Hofmann ohne wesentlichen Substanzverlust erzeugt waren. (Bei einem Kohlepermutit, der sulfonsäureartige Gruppen auf der Oberfläche trägt, verschwinden die austauschfähigen Gruppen durch Behandlung mit NH_3 bei 400° völlig, Gruppen mit basischem Charakter treten dabei nicht auf). Aber auch Aktivkohle, die nicht durch Oxydation mit sauren Gruppen beladen ist, zeigt bei der Behandlung mit NH_3 bei 400° eine geringe

[5]) Rideal, E. K. und W. M. Wright J. Chem. Soc. **1926**, 1813.

[6]) Hofmann, U. und G. Ohlerich, Angew. Chem. **62**, 16 (1950).

Zunahme an basischen Gruppen, die instabil sind (s. Anm.).

Eigene Untersuchungen über die Art der Oberflächengruppen, die sich bei der Einwirkung von Stickoxyden auf Aktivkohle bilden, führten zu dem Ergebnis, daß mit Mischungen von NO und NO_2 bei Temperaturen unter 400° eine Oxydation erfolgt, bei der saure Gruppen neu entstehen und basische Gruppen verschwinden. Bei Zimmertemperatur ist die Änderung des chemischen Charakters der Aktivkohle stärker als bei höheren Temperaturen. Wenn die Behandlung mit Stickstoffoxyden bei 400° stattfand, so erfolgte ein geringer Rückgang der Zahl der sauren Gruppen und eine geringe Zunahme der Zahl der basischen Gruppen gegenüber den entsprechenden Werten bei dem Ausgangsmaterial, in diesem Falle einer technischen Dämpfeadsorptionskohle. (Für die Reaktion mit Sauerstoff ist die Temperatur 400° demgegenüber optimal in Bezug auf die Bildung von sauren Gruppen.) Bei 600° wurde ein Produkt mit nur basischen Gruppen erhalten, doch war deren Zahl nicht höher als bei Präparaten, die durch Einwirkung von Ammoniak oder Wasserdampf gewonnen werden. Die Untersuchung wurde nicht auf höhere Temperaturen ausgedehnt, weil dabei der Substanzverlust unverhältnismäßig groß wird.

Das bei 600° erhaltene Produkt zeigte eine sehr hohe katalytische Aktivität, die aber nicht aus der Größenordnung herausfällt, wie sie mit Aktivierungsverfahren erreicht wird, bei denen kein Stickstoff in die Kohle eintritt. Die katalytische Aktivität der bei Zimmertemperatur und bei 100° hergestellten Präparate war sehr gering. Auch eine Aktivkohle, die bei mäßigen Temperaturen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert wird, zeigt einen völligen Abfall der katalytischen Aktivität, obwohl bei der Behandlung die Aufnahme von Stickstoff festzustellen ist. Man kann dem zuletzt geschilderten Sachverhalt entnehmen, daß nicht die Anwesenheit von Stickstoff als solchem in der Aktivkohle schon das Auftreten von katalytisch wirksamen Zentren bedingt, sondern daß zum mindesten der Stickstoff dabei in einer bestimmten Bindungsform vorliegen muß, wenn überhaupt Kohlenstoff-Stickstoff-Komplexe existieren, deren Eigenschaften denen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe entsprechen.

Die Ansicht von Bente und Walton (S. 136), daß der Abfall der katalytischen Wirksamkeit von Aktivkohle, die in Berührung mit feuchtem Sauerstoff kommt, auf die Bildung von weniger aktiven Oberflächenoxyden zurückzuführen sei, kann auf Grund vielfältiger eigener Untersuchungen als nur teilweise richtig gelten.

Der Tatbestand ist vielmehr folgender:

Die sauren Oberflächengruppen, die sich in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur bilden (Gruppen der gleichen Art, aber in größerer Menge entstehen durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. auch H_2O_2), sind völlig inaktiv bei der Zersetzung von H_2O_2. Ihre Anwesenheit wirkt sich im allgemeinen stärker aus, als ihrer Zahl entspricht, weil die für die Zersetzung maßgeblichen OOH-Ionen von den infolge der partiellen Dissoziation der sauren Gruppen negativ geladenen Gitterstellen zurückgestoßen werden. (Im Sinne der in der zitierten Arbeit des Verfassers[2]) aufgestellten Hypothese für den Zerfallsmechanismus ist die Feststellung wichtig, daß von Aktivkohlen, die nur saure Gruppen tragen, Anionen nicht gebunden werden).

Die sich einstellende Verteilung der basischen und sauren Gruppen und damit die zu beobachtende katalytische Aktivität ist anders, je nach den Bedingungen, unter denen die Autoxydation der Aktivkohle verläuft; z. B. ist die Änderung der Zahl der sauren Gruppen im Verhältnis zu der der basischen Gruppen verschieden, je nachdem die Kohle nur mit feuchtem Sauerstoff in Berührung kommt oder in Gegenwart von flüssigem Wasser mit Sauerstoff reagiert (im ersteren Falle wird die Änderung mehr an den basischen Gruppen, im letzteren mehr an den sauren Gruppen sichtbar). Auch die Dauer der Oxydation wirkt sich verschieden aus bei den beiden Arten von Gruppen. In einigen Fällen konnte beobachtet werden, daß die Zunahme der Menge der sauren Gruppen der Abnahme der Menge der basi-

---

Anmerkung: In der Arbeit von Hofmann und Ohlerich finden sich leider keine Angaben über die katalytische Leistung der mit NH_3 behandelten Aktivkohlen in Bezug auf die Bildung von HBr aus H_2 und Br_2, die in diesem Zusammenhang zum Vergleich interessant wären. Auf die wertvollen Erkenntnisse, die U. Hofmann mit der von ihm zusammen mit W. Lemcke [Z. Anorg. Chem. **208**, 194 (1932)] entwickelten Methode zur Bestimmung der katalytischen Leistung von Aktivkohlen bei der Bildung von HBr, die bei 140° vorgenommen wird, gewonnen hat, wird hier nicht eingegangen, da sich dieser Bericht im wesentlichen auf in der Nähe der Zimmertemperatur in Gegenwart von Wasser verlaufende Prozesse beschränken soll.

schen Gruppen parallel geht. Ein Zahlenbeispiel für die Änderungen, die bei der Autoxydation von Aktivkohle auftreten können, ist in der Tab. 3 der zitierten Arbeit des Verfassers[2]) mitgeteilt. Übrigens sind die dort beschriebenen Untersuchungsmethoden empfindlich genug, um den entsprechenden Einfluß des Luftsauerstoffs bei der Trocknung der Kohle nachzuweisen.

Für die Beurteilung der Größe der katalytischen Wirkung von Aktivkohle bei der Zersetzung von H_2O_2 ist noch folgender Punkt von besonderer Wichtigkeit: Bei dem schnell unter Gasentwicklung verlaufenden Vorgang tritt nur ein kleiner Bruchteil der basischen Gruppen in Wirksamkeit, und zwar nur der, welcher sich in einer dünnen äußeren Zone der Kohleteilchen befindet. Der weitaus größte Teil der basischen austauschfähigen Gruppen, der die innere Oberfläche im Porenraum der Kohle bedeckt, kommt nicht ausreichend mit den Molekülen bzw. Ionen des Wasserstoffperoxyds in Berührung, weil die Diffusion in den Poren infolge der Entwicklung von Sauerstoff stark behindert oder praktisch ganz unterdrückt wird. Daß diese Verhältnisse tatsächlich wesentlich maßgeblich sind, ergibt sich auch aus der starken Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Korngröße. Letztere muß in engen Grenzen gehalten werden, wenn auf die Messung der katalytischen Aktivität ein genauer Vergleich begründet werden soll. Bei gegebener Korngröße spielt die äußere Gestalt eine Rolle, eine auf ihrer Oberfläche zerklüftete und mit groben Poren versehene Kohle zeigt bei gleichem Gehalt an basischen Gruppen wegen der besseren Zugänglichkeit der aktiven Stellen eine höhere katalytische Wirkung als eine Kohle mit ziemlich glatter nur mit engen Poren versehenen Oberfläche. Die hierdurch bedingte Störung des Zusammenhangs von katalytischer Aktivität und Anzahl der basischen Gruppen hält sich bei Kohlen von ähnlichem Typ in mäßigen Grenzen. Bei Kohlen von stark verschiedener Dichte (auf das einzelne Korn incl. Poren bezogen) können aber erhebliche Differenzen auftreten.

Es gibt Fälle, in denen bei mäßigem Gehalt an basischen Gruppen verhältnismäßig hohe katalytische Aktivitäten beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hier auf Grund der besonderen Aktivierungsbedingungen die basischen Gruppen bevorzugt in der äußeren Schicht der Kohlekörner gebildet werden. Ein weiterer Umstand ist noch zu beachten: Wenn die Gasentwicklung sehr schnell erfolgt, so ist dauernd ein mehr oder weniger großer Teil der Oberfläche von Gasblasen bedeckt, an der betreffenden Stelle ist die Flüssigkeit verdrängt. Die einzelnen Aktivkohlen scheinen sich in Bezug auf das Anhaften der Gasblasen etwas verschieden zu verhalten. Man kann zeigen, daß wegen des steigenden Einflusses der Verdrängung die Zersetzungswirkung mit zunehmender Menge Aktivkohle und mit wachsender Konzentration des H_2O_2 in der Lösung einer Grenze zustrebt, in deren Nähe die Unterschiede in den Eigenschaften zurücktreten. Bei der eigenen Bestimmungsmethode wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Säure zur H_2O_2-Lösung herabgesetzt. [Über die weitere Bedeutung des Säurezusatzes siehe die Veröffentlichung[2])].

Bei Berücksichtigung der genannten Umstände, die bei dem Vorgang der Zersetzung von H_2O_2 an Aktivkohle mitspielen, ist es zum mindesten zweifelhaft, ob die spezielle katalytische Wirksamkeit der angeblichen Kohlenstoff-Stickstoff-Komplexe der Kohleoberfläche wirklich gesichert ist. Wenn der Befund hinzugenommen wird, daß auch stickstoffreie Kohlen sehr hohe katalytische Aktivitäten aufweisen können, so erhält vielmehr die Erklärung der Wirkung der Stickstoffverbindungen durch eine größere Lokkerung oder Aufteilung der Kohlesubstanz stärkeres Gewicht.

Vergleich der Wirkungen von Aktivkohle und Katalase

Die hier dargelegten Verhältnisse sind von Bedeutung für einen quantitativen Vergleich der Wirkungen von basischer Aktivkohle und des Enzyms Katalase auf die Zersetzung von H_2O_2. Bei stark katalytisch wirksamen Aktivkohlen sind nur 0,2—0,5 mval austauschfähige Gruppen je 1 g vorhanden,*) (als C-OH-Gruppen gerechnet 5,8—14,5 mg); es ist schwer zu beurteilen, welcher Anteil davon tatsächlich bei der Reaktion beteiligt ist. Wenn angenommen wird, daß dieser Anteil 1% beträgt (je nach der Ausbildung der Oberfläche wird der Anteil verschieden sein), so sind bei 100 mg Einwaage und mittlerer Beladung mit basischen Grup-

*) In den Werten für die Sorption von Säure, die der Zahl der basischen Gruppen parallel gehen, steckt noch ein Anteil, der der im Porenraum der Aktivkohle festgehaltenen Menge Säure entspricht.

pen nur rd. 0,01 mg Substanz reaktiv wirksam. Die Angaben über die Wirksamkeit von Katalase, die von H. Theorell[7]) mitgeteilt werden, lassen sich nicht direkt mit denen aus der Arbeit des Verfassers vergleichen. Bei der an Aktivkohle heterogen bei niedrigem p_H^+ verlaufenden Zerfallsreaktion sind die Diffusionsverhältnisse wesentlich anders als bei der als homogen ansehbaren Reaktion in Gegenwart von Katalase. Wegen des Einflusses der basischen Oberflächengruppen auf die H-Ionen-Konzentration der Lösung ist eine Extrapolierung nach höheren p_H^+-Werten unsicher. (Wenn angenommen wird, daß die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Halbwertszeit und dem p_H^+ über einen größeren p_H^+-Bereich gültig ist, so ergibt sich z. B. für das Präparat Torfkoks I 1000° bei $p_H^+ = 7$ eine Halbwertszeit von etwa 20 Sek. und ein Wert für k von $0{,}035 \cdot \text{sec.}^{-1}$) *). Die bei der Aktivkohle in Aktion tretende Menge Substanz dürfte doch noch erheblich größer sein als bei der Katalase, wenn für den Vergleich bei letzterer als aktive Gruppe der Komplex Fe-OH zu Grunde gelegt wird. (Für $2 \cdot 10^{-9}$ mol Katalase, mit 4 Fe-Atomen im Molekül erhält man als wirksame Menge 0,00058 mg.).

Wenn allerdings die Mengen des die Gruppen tragenden Substrates (Aktivkohle bzw. Protein) verglichen werden, so ergeben sich Werte der gleichen Größenordnung (1 mg bzw. 0,450 mg, letzterer auf der Basis des Molekulargewichts 225.000).

Es ist bemerkenswert, daß die von Theorell gewählte Formulierung des Reaktionsmechanismus der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 (l. c. S. 108) der vom Verfasser angegebenen (l. c. [2]) S. 382) sehr ähnlich ist, obwohl beide unabhängig voneinander auf verschiedener Grundlage entwickelt wurden. Die OH-Gruppe am Eisenatom verhält sich praktisch genau so wie die am Kohlenstoffatom, wenn auch im letzteren Falle der Austausch gegen eine OOH-Gruppe als auf einer Ionenaustauschreaktion beruhend gedacht wird**). (Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die OH-Gruppe am Eisenatom der Katalase merklich basischen Charakter besitzt und daher die Fähigkeit zum Ionenaustausch hat). Auch bei der Aktivkohle wird die intermediäre Bildung einer Verbindung durch Anlagerung der Gruppe OOH angenommen, die ihrerseits bei der Spaltung von H_2O_2 mitwirkt.

Es ist nun mit Beziehung auf die Darlegungen von Theorell interessant, daß basische Aktivkohle auch eine Peroxydase-Wirkung besitzt. Dies wurde vom Verfasser aus der durch Aktivkohle hervorgerufenen katalytischen Beschleunigung der Reaktion von H_2O_2 mit Ameisensäure abgeleitet. Eine eingehende Untersuchung dieser Eigenschaft der Aktivkohle, deren Erklärung durch eine Aktivierung des als OOH-Gruppe angelagerten H_2O_2 analog wie bei der Zersetzung von H_2O_2 nahe liegt, fand nicht statt. Jedenfalls kann dadurch die Auffassung von Theorell über die Funktion der Katalase eine Stütze finden.

Die Inhibierungswirkung von Kaliumzyanid

Von Bente und Walton wurden Feststellungen gemacht über die Inhibierungswirkung von Kaliumzyanid auf die H_2O_2-Katalyse durch Aktivkohle, die durch die vorhergehenden Arbeiten von Warburg und die daraus abgeleiteten Theorien über die entsprechende vergiftende Wirkung des Zyanids bei der katalytischen Oxydation von Aminosäuren ausgelöst sind. Bei den hochaktiven stickstoffhaltigen Kohlen wurde in Anwesenheit von KCN in der Konzentration 0,001 n eine Zunahme der Halbwertszeit auf annähernd das Doppelte beobachtet. Es ist ohne Schwierigkeit möglich, diesen Effekt auf einen partiellen Austausch von OH-Ionen der Oberfläche mit CN-Ionen zurückzuführen. Entsprechende Feststellungen wurden vom Verfasser zwar nicht bei CN-Ionen, wohl aber bei Cl-Ionen gemacht. (Die Möglichkeit der Mitwirkung von anionischen Bestandteilen der Kohlen im Sinne dieser Auffassung besteht). Von Fischer und Suer wird die Schwächung der Katalasewirkung von mit Alkali versetztem Fibrinat durch KCl und $BaCl_2$ mitgeteilt, die in ähnlicher Weise zu deuten ist. Jedenfalls erscheint die Annahme von speziellen, insbesondere metallhaltigen Oberflächenkomplexen unnötig. Die Tatsache, daß hohe Konzentrationen von KCN die Zersetzung von H_2O_2 stark befördern (Literaturangabe bei Bente u. Walton), ist auf Grund der vom Verfasser studierten Abhängigkeit

[7]) Theorell, H., Experientia 4, 100 (1948).
*) l. c. [2]), Abb. 5.
**) Die nahe Verwandtschaft des Zersetzungsmechanismus von H_2O_2 an Aktivkohle mit dem durch Katalase wurde schon frühzeitig für wahrscheinlich gehalten. Die als interner Untersuchungsbericht der I. G. Farbenindustrie aus dem Jahre 1939 vorliegende Arbeit des Verfassers hatte den Titel: „Die Katalase-Wirkung von Aktivkohle".

der Zersetzungsgeschwindigkeit von der H-Ionen-Konzentration leicht verständlich. Wenn die Ursache für die Inhibierung in einer Komplexbildung des Zyanids mit Schwermetallen der wirksamen Oberflächenkomplexe bestände, sollte man eher eine Abnahme der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 an der Kohle mit steigender Konzentration der KCN-Lösung erwarten.

Befunde, die sich durch eine teilweise Besetzung der wirksamen Gruppen des Hämins durch CN-Gruppen erklären lassen, wurden von B. Chance bei der Untersuchung der Kinetik der Katalasen gemacht. [Berichtet bei Theorell l. c. [7])]. Auch in dieser Beziehung scheint also eine Verwandtschaft zwischen der Katalase und der Aktivkohle zu bestehen.

Die katalytische Wirkung von Aktivkohle bei Oxydationsreaktionen

Daß Aktivkohle imstande ist, die Oxydation von anorganischen und organischen Verbindungen katalytisch zu beschleunigen, ist aus vielen Untersuchungen bekannt. Literaturangaben hierüber finden sich u. a. bei E. K. Rideal und W. M. Wright[8]).

Von besonderer Bedeutung für biologische Probleme waren die Arbeiten von O. Warburg[9]). Als weitere Veröffentlichungen, in denen katalytische Oxydationen in Gegenwart von Aktivkohle behandelt werden, seien genannt die von E. C. Larsen und J. H. Walton[10]), G. Bragagnolo[11]), Cl. Courty[12]), Cl. Courty und L. Rougeot[13]). Ferner sei auf die früher zitierten Arbeiten von Bente und Walton[4]) hingewiesen. Die Fähigkeit der Aktivkohle zur Sauerstoffübertragung spielt eine Rolle bei ihrer Verwendung zur Wundbehandlung nach Orator[14]), sie wirkt dem Wachstum der Anaerobier entgegen.

[8]) Rideal, E. K. und W. M. Wright, J. Chem. Soc. **127** 1347—57, (1925).

[9]) Außer der schon zitierten[3]): Warburg, O., Biochem. Z. **136,** 266 (1923), ferner O. Warburg und W. Brefeld, Biochem. Z. **145,** 461 (1924).

[10]) Larsen, E. C. u. J. H. Walton, J. phys. Chem. **44,** 70 (1940).

[11]) Bragagnolo, G., Ann. chim. Appl. **31,** 350 (1941) (Askorbinsäure).

[12]) Courty, Cl., Bull. Soc. Chim. France **1947,** 642 (As_2O_3).

[13]) Courty, Cl. und L. Rougeot C. r. **223.** 624 (1946) (NH_3).

[14]) Orator, Zbl. Chir. **1941,** Nr. 20, 898.

Die Sauerstoffübertragung auf Metalle

Eingehende Studien über die katalytische Oxydation von Metallen in Gegenwart von Aktivkohle wurden vom Verfasser mit Beziehung auf die Verwendung von Aktivkohle als elektromotorisch wirksame Elektrode in sogen. Luftsauerstoffelementen gemacht[15]). Dabei konnte ein näherer Einblick in den Reaktionsmechanismus der Sauerstoffübertragung gewonnen werden, der in diesem Falle auf elektrochemischen Vorgängen beruht. Es spielen hier die basischen Gruppen der Kohleoberfläche eine wesentliche Rolle, die nach Abdissoziation mit den von dem Metall gelieferten Ionen zusammentreten. Die Aktivkohle nimmt nach Verlust der OH-Gruppen mit großer Intensität Sauerstoff auf, der dann wieder auf dem Wege über die abdissoziierenden OH-Gruppen auf das Metall übertragen wird, solange noch solches im Kontakt mit der Kohle anwesend ist. Die Regeneration der OH-Gruppen ist wahrscheinlich mit einer Bildung von H_2O_2 gekoppelt. Die Reaktion kann in folgender Weise formuliert werden:

$$C] + H_2O + O_2 \rightarrow C] + O + H_2O_2$$

$$C] + O + H_2O \rightarrow C] \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Das H_2O_2 wird normal an der basischen Kohle schnell zersetzt, unter geeigneten Bedingungen, z. B. wenn der Kohle ein bestimmtes negatives Potential gegeben wird, kann es nachgewiesen werden. (Es besteht hier ein Zusammenhang mit der elektrochemischen Bildung von H_2O_2 an Aktivkohleelektroden). Es ist bekannt, daß auch bei biochemischen Oxydationsprozessen H_2O_2 entstehen kann[16]). Vielleicht ist auch hierbei die Verwandtschaft mit dem an der Aktivkohle stattfindenden Prozeß näher, als es auf den ersten Blick erscheint.

Die Untersuchungen über die Sauerstoffübertragung auf Metalle in Verbindung mit solchen über die Autoxydation von Aktivkohle unter verschiedenen Bedingungen haben zu folgender Auffassung über den Vorgang bei der katalytischen Oxydation geführt:

Im Sinne der Oxydationstheorie von Engler wird bestimmten Stellen der Koh-

[15]) Brinkmann, Werkstoffe und Korrosion **1,** H. 6/7, 217 (1950).

[16]) Vorkommen von H_2O_2 im Speichel: R. Tschesche, Fr. Korte und J. Bethge, Z. Naturforschg. **6 b,** 22 (1951).

leoberfläche die Funktion des Autoxydators, anderen die des Acceptors zugeschrieben. Bei der Autoxydation der Kohle in Gegenwart von Feuchtigkeit erfolgt an den letzteren die Bildung von CO_2. In Anwesenheit von anderen Stoffen, die als Acceptoren für den Sauerstoff dienen können, wird der Sauerstoff auf diese übertragen. Die Bildung von CO_2 bleibt dann aus.

Die Autoxydation von Aktivkohle

Mit der Autoxydation von Aktivkohle befaßt sich sehr eingehend die zitierte Arbeit von Rideal und Wright[8]). Die eigenen Untersuchungen führten zu abweichenden Ergebnissen. Bei der Autoxydation von feuchter Aktivkohle bei 20° tritt nur ein Teil des Sauerstoffs als CO_2 auf, ein anderer Teil von etwa gleicher Größenordnung wird in Form von sauren Gruppen an der Oberfläche der Kohle gebunden. Die Geschwindigkeit der Autoxydation ändert sich im Sinne einer Abnahme anfänglich stark, im weiteren Verlauf immer weniger, wird aber auch nach mehreren Tagen nicht ganz konstant. Die fortschreitende Hemmung hängt mit der zunehmenden Belegung mit sauren Gruppen zusammen. Die absolute Geschwindigkeit ist bei den eigenen Kohlepräparaten schon bei 20° bedeutend höher als von Rideal und Wright angegeben. (Geschwindigkeitskoeffizient in mm^3/Std. und mg Kohle z. B. 0,13 gegenüber 0,013 bei diesen Autoren, wobei sich der erste Wert aus der Aufnahme von O_2 in 24 Std., der zweite aus der Aufnahme in 6 Std. berechnet). Die Geschwindigkeit ist vom Wassergehalt abhängig, der angegebene Wert wurde bei einem Wassergehalt von 100% erhalten (s. auch Tab. 3 in der zitierten Arbeit [2])). Aber auch die Art der Aktivkohle spielt eine Rolle. Die Unterschiede gegenüber den Befunden von Rideal und Wright dürften z. T. auf die anderen Versuchsbedingungen zurückzuführen sein; bei den eigenen Versuchen wurde mit mehreren Grammen Kohle gearbeitet, derart, daß der Sauerstoff durch die Zwischenräume der Körner ziemlich unbehindert zu ihrer Oberfläche gelangen konnte.

Eine starke Erhöhung der Autoxydationsgeschwindigkeit trat ein, wenn die Kohle mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid befeuchtet wurde. Dies scheint mit der Abspaltung von OH-Gruppen in Beziehung zu stehen, die in Gegenwart von Ammonium-Ionen unter Bildung von NH_4OH bzw. NH_3 erfolgt, woraus wieder auf die Bedeutung der basischen Gruppen auch für die Autoxydation geschlossen werden kann. In Gegenwart von Silber-Ionen und Kupfer-Ionen ist die Autoxydation gehemmt, was wahrscheinlich durch Blockierung von aktiven Stellen zu erklären ist. Bei hohen Konzentrationen der Schwermetallsalze (z. B. 1 n) ändert sich der Verlauf der Autoxydation, er nimmt lineare Form an. (Diese Untersuchungen standen im Zusammenhang mit Fragen der Gasschutztechnik).

Wenn die Aktivkohle ähnlich wie bei Rideal und Wright mit Flüssigkeit im Überschuß geschüttelt wird, so ist ein Unterschied erkennbar, je nachdem die Lösung alkalisch oder sauer ist. Bei schwach alkalischer Reaktion (0,04 n NaOH) ist schon oberhalb 4 Std. in Gegenwart von Luft die Oxydation an der Zunahme der Anzahl der sauren Gruppen und der Abgabe von CO_2 an die Lauge zu erkennen (Vgl. mit Messungen in Stickstoffatmosphäre), bei saurer Reaktion (0,04 n HCl) ist die Autoxydation unter der gleichen Bedingung auch bei zwei- bis dreimal größerer Dauer nicht merklich. Hier wird sichtbar, daß sich die Aktivkohle ähnlich wie Protein als autoxydatives System verhält; nach Fischer und Suer (l. c. 1, 2. Teil) wird von letzterem in alkalischem Medium CO_2 gebildet, unter $p_H^+ = 7$ findet keine CO_2-Produktion statt.

Die katalytische Oxydation von Ameisensäure

Nicht immer ist bei katalytischen Oxydationen an Aktivkohle der Einfluß des chemischen Charakters der Oberfläche nachzuweisen. So nicht bei Ameisensäure, die entgegen den Angaben von Rideal und Wright in Gegenwart von Aktivkohle zwar nicht sehr stark, aber doch ausreichend gut meßbar oxydiert wird. (Der Grund für die Untersuchung der Oxydation von Ameisensäure lag darin, daß sie eine einfache und leicht analytisch zu verfolgende Reaktion darstellt, die dazu dienen sollte, die Unterschiede in der Fähigkeit zur katalytischen Oxydation bei verschiedenen Aktivkohlen, deren Kenntnis z. B. bei der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln von Bedeutung ist, zu erfassen).

Die eigenen Versuche fanden im Konzentrationsgebiet 0,025 bis 0,2 n statt. Wichtig für die Erzielung vergleichbarer Resultate ist eine Schüttelmethode, die eine intensive Berührung der Luft mit der an der

Oberfläche der Kohlekörner haftenden Säure gewährleistet; die Reaktion scheint im wesentlichen nur in einer dünnen Oberflächenzone zu erfolgen. Der Verlust von Ameisensäure aus der Lösung beruht auf zwei verschiedenen Vorgängen: Einmal auf der Reaktion mit den basischen Gruppen der Oberfläche (die Ameisensäure verhält sich, wie aus der Form der Sorptionsisothermen erkennbar, in der Hauptsache wie eine anorganische starke Säure), dann auf der katalytischen Oxydation an der Oberfläche der Kohle. Durch Vergleichsversuche in Wasserstoffatmosphäre können die den beiden Vorgängen entsprechenden Veränderungen der Konzentration der Ameisensäure getrennt bestimmt werden; sie unterscheiden sich aber auch stark in der Geschwindigkeit, nach $^1/_2$—1 Std. ist die Reaktion mit den basischen Gruppen beendet, es findet praktisch nur noch die Oxydationsreaktion statt. Die Unterschiede in der katalytischen Wirkung verschiedener Aktivkohlen bei der Oxydation von Ameisensäure (0,1 n, 20°) waren nicht sehr groß. Wenn als Maß dafür die je 1 g Kohle in einer Stunde vernichtete Menge Ameisensäure in Milliäquivalenten gewählt wird, so ergibt sich z. B. bei einer mit Schwefelkalium aktivierten Kohle der Wert 0,0115 mval, bei einer Elementekohle 0,028 mval. Das Sorptionsvermögen für Ameisensäure war bei der ersteren Kohle um 0,2 mval je 1 g größer. Bei einer mit Zinkchlorid aktivierten Kohle betrug das Sorptionsvermögen für Ameisensäure 0,7 mval je 1 g, die katalytische Wirkung 0,019 mval; nach einer besonderen Nachbehandlung der Kohle war das Sorptionsvermögen auf 1,1 mval angewachsen, während die katalytische Wirkung sich nicht geändert hatte. Die Zunahme des Sorptionsvermögens war in diesem Falle nur durch die Vermehrung der Zahl der basischen Oberflächengruppen bedingt, letztere scheinen also direkt keinen Einfluß auf die katalytische Wirkung der Kohle zu haben. Es gelang nicht, die Unterschiede in dem Verhalten der Aktivkohlen auf bestimmte Bestandteile der Asche zurückzuführen; dagegen scheint die Ausbildung der Oberfläche der Körner eine Rolle zu spielen.

Aktivkohle kann nach dieser Untersuchung auch in saurer Lösung eine Oxydase-Wirkung entfalten, während nach Mitteilung von Fischer und Suer die Oxydase-Wirkung von Proteinen nur in Gegenwart von Alkali auftritt. Übrigens erfolgt die katalytische Oxydation von SO_2 an feuchter Aktivkohle noch in stark saurem Gebiet. Für die katalytische Oxydation von H_2S an Aktivkohle ist dagegen alkalische Reaktion günstiger, in Gegenwart von Sodalösung bildet sich als hauptsächliches Endprodukt Natriumthiosulfat. Auf die letzteren beiden Reaktionen soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die katalytische Oxydation von Oxalsäure an Aktivkohle erwies sich in eigenen Versuchen bei Konzentrationen oberhalb 0,05 n als nur mit geringer Geschwindigkeit verlaufend. Ein Vergleich mit den Messungen von Rideal und Wright [l. c. [8]), S. 1354] zeigt aber, daß das gewählte Konzentrationsgebiet ungünstig lag. Auf die weiteren interessanten Befunde dieser Autoren, insbesondere die Bedeutung der Kohlenstoff-Stickstoff- und Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff-Komplexe der Kohleoberfläche [l. c. [5])] sei hingewiesen. Nach Rideal und Wright kommt den C-N-Komplexen keine befördernde Wirkung bei der katalytischen Oxydation zu, wohl aber den C-Fe- und Fe-C-N-Komplexen. Die eigenen Messungen bei der Kombination Aktivkohle Oxalsäure sind für eine Beurteilung nicht ausreichend, doch kann gesagt werden, daß die Ionenaustauschreaktion der Oberflächengruppen sowohl mit der Oxalsäure wie mit Zyanid und Rhodanid bei der Deutung der Versuchsergebnisse beachtet werden müssen.

Im übrigen ist der Schluß, daß die Autoxydationsreaktion und die Oxydation der Säure unabhängig voneinander verlaufen (l. c. 8, S. 1355), vom Standpunkt der vom Verfasser vertretenen Hypothese der Sauerstoffübertragung nicht stichhaltig, weil durch letztere ein Verschwinden der Autoxydationsreaktion neben der katalytischen Oxydation (Ablenkung auf andere Sauerstoffacceptoren) erklärt werden kann.

Stellungnahme zu den Arbeiten von Warburg über die katalytische Oxydation von Aminosäuren an Blutkohle

In den Arbeiten von O. Warburg [l. c. [3]) und [9])] wird neben der katalytischen Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle hauptsächlich die von Aminosäuren (Cystin, Leucin) behandelt. Es wird aus der Feststellung, daß Blausäure eine viel größere antikatalytische Wirkung besitzt als ihrer Adsorptionsverdrängung entspricht, der Schluß gezogen, daß eisenhaltige Stellen an der Kohleoberfläche vorhanden sind, die

eine besonders hohe Aktivität in Bezug auf die katalytische Oxydation haben. Die Wirkung der Blausäure ist dadurch zu erklären, daß durch eine an diesen Stellen erfolgende spezifische Adsorption von HCN ihre Betätigung lahmgelegt wird. Es ist schwierig, den hohen Grad der Hemmung durch Blausäure hier in entsprechender Weise wie bei der Inhibition der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 durch partiellen Ionenaustausch an den basischen Oberflächengruppen verständlich zu machen. Andererseits ist aber beim Molekül HCN eine spezifische, mit einer Verstärkung seiner Polarität verbundene Anlagerung an eine basische Gruppe denkbar (vielleicht in der Form C]OH· ·HCN). Es ist aus den Angaben Warburgs über die Herstellung der Kohlepräparate nichts Sicheres über deren evtl. chemischen Charakter zu entnehmen. (Es kann z. B. auch bei sonst gleicher Behandlung der Zusatz von Eisensalz beim Glühen eine Änderung hervorrufen). Einige Beobachtungen legen es aber nahe, an den Einfluß der Oberflächengruppen zu denken: wenn z. B. bei der katalytischen Oxydation von Aminosäuren an Zuckerkohle H_2O_2 nachweisbar ist, im entsprechenden Falle bei Blutkohle aber nicht, so könnte das dadurch bedingt sein, daß die erste sauren, die zweite basischen Charakter besitzt. In gleicher Weise könnte es mit dem verschiedenen chemischen Charakter zusammenhängen, daß die Wirkung der Zuckerkohle, die an sich schwächer ist als die der Blutkohle, im Gegensatz zu der der letzteren durch Blausäure nicht gehemmt wird. Bei basischen Kohlen führt eine Nachbehandlung mit Salzsäure, wie sie von Warburg bei seinen Präparaten durchweg vorgenommen wird, zu einer Austausch- bzw. Neutralisationsreaktion, die zur Folge hat, daß an die basischen Gruppen Chlorionen angelagert werden, die durch Waschen nicht zu entfernen sind, aber die Fähigkeit zum Austausch mit anderen Ionen besitzen.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die katalytische Wirkung beim Liegenlassen zurückgeht. Die entsprechende Erscheinung bei der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 ist von uns im Zusammenhang mit technischen Fragen eingehend studiert worden und konnte, wie schon erwähnt, auf eine Änderung des Verhältnisses der basischen und sauren Gruppen auf der Kohleoberfläche zurückgeführt werden.

Es ist ferner in Betracht zu ziehen, daß auch die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Aminosäuren durch den chemischen Charakter der Oberfläche beeinflußt werden kann, wie aus dem chromatographischen Verhalten der Aminosäuren gegenüber technischen Ionenaustauschern zu schließen ist. Wie an dem Beispiel der katalytischen Oxydation des Hydrazins noch gezeigt wird, muß man aber damit rechnen, daß eine Änderung im Adsorptionsvermögen auch eine solche bei der katalytischen Oxydation zur Folge hat.

In der Arbeit des Verfassers, die sich auf die Übertragung von Sauerstoff auf Metalle bezieht [l. c. 15), S. 229], ist kurz auf die Erscheinungen an Präparaten eingegangen, bei denen metallisches Eisen durch Reduktion von Eisensalzen auf der Kohleoberfläche (in den Poren) abgeschieden ist. Auch unter diesen Umständen wirkt das Eisen als Akzeptor für den Sauerstoff, wobei aber im Anschluß an die Oxydation des Eisens öfter eine kräftige Autoxydation der Kohle erfolgt. Auch bei der Beurteilung der katalytischen Oxydation von Aminosäuren, die bei Warburg nur durch den Verbrauch von Sauerstoff gemessen wird, könnte eine Änderung des autoxydativen Verhaltens das Ergebnis beeinflussen.

Die vorstehenden kritischen Betrachtungen sollen nicht den prinzipiellen Wert der Warburgschen Pionierarbeiten herabsetzen, sie sollen vielmehr zeigen, daß sich wahrscheinlich Modifikationen in der Anschauung von der Art und der Wirkungsweise der aktiven Zentren ergeben, wenn bei der experimentellen Bearbeitung der jeweilige Zustand der Kohleoberfläche, ihre Besetzung mit Gruppen verschiedener Reaktionsweise berücksichtigt wird. Vermutlich werden auch noch neue Einblicke erhalten, wenn Aktivkohlen mit ausgesprochen basischem Charakter, die bei den Warburgschen Arbeiten wahrscheinlich nicht vorlagen, zum Vergleich herangezogen werden.

Im Falle der Oxydation von Aminosäuren scheint im übrigen keine so weitgehende Ähnlichkeit zwischen dem Aktivkohlemodell und dem entsprechenden Ferment zu bestehen wie bei Aktivkohle und Katalase.

Beim Atmungsferment ist auf Grund eingehender Studien über die Funktion des Eisens erkannt worden, daß die Oxydation nicht in einer unmittelbaren Übertragung des Sauerstoffs besteht, sondern durch einen Elektronenübertritt bewirkt wird, der in einem Ladungswechsel des Fe-Atoms zum Ausdruck kommt.

Das Problem der metallhaltigen Wirkungsgruppen hat Beziehung zu einem technischen

Gebiet, nämlich der Verwendung von Aktivkohle als Träger für Metallverbindungen zur Gewinnung von Katalysatoren. Man hat in dieser Hinsicht bisher dem chemischen Charakter der Aktivkohle wenig Beachtung geschenkt, und ohne Zweifel gibt es auch Fälle, in denen er keinen merklichen Einfluß hat. Demgegenüber finden sich Literaturstellen, aus denen ein derartiger Einfluß zu ersehen ist. In der Arbeit von H. A. Cheney, S. H. Mc. Allister, E. B. Fountain, J. Anderson und W. H. Peterson[17]) wird z. B. festgestellt, daß die Aktivkohle nicht nur Träger, sondern ein wesentlicher Bestandteil des für die Polymerisation von Äthylen zu Butylen benutzten Kobalt-Katalysators ist. Den Angaben über die für eine gute Wirkung erforderliche Vorbehandlung der Kohle kann man entnehmen, daß diese für die Tränkung mit Kobaltsalz in einen Zustand gebracht wird, in dem ihre Oberfläche basischen Charakter hat. Für die Wirkung dürfte hier eine bestimmte Art der Anordnung des Metalls auf der Kohleoberfläche mit Beziehung auf die Lokalisierung der basischen Gruppen maßgebend sein.

Die katalytische Oxydation von Hydrazin

Ein interessanter Fall der katalytischen Beschleunigung einer an sich schon mit merklicher Geschwindigkeit verlaufenden Reaktion an der Oberfläche von Aktivkohle liegt vor bei der Reaktion von Hydrazin mit Sauerstoff. Der Vorgang hat technische Bedeutung für die Entfernung der letzten kleinen Mengen von Sauerstoff aus Kesselspeisewasser, weil bei geringer Konzentration beider Reaktionspartner die Reaktion langsam verläuft (als Reaktionsprodukte treten nur H_2O und N_2 auf). Die Untersuchung hat gezeigt, daß die katalytische Beschleunigung durch Aktivkohle so groß ist, daß auch bei hoher Strömungsgeschwindigkeit eine praktisch vollständige Umsetzung erfolgt. (Bei Zugabe von Aktivkohle zu einer höher konzentrierten Lösung von Hydrazinhydrat, die mit Luft in Berührung ist, tritt durch die Reaktionswärme eine starke Erhitzung ein.) Daß die katalytische Wirkung der Aktivkohle in diesem Falle eine spezielle und nicht durch die Ausdehnung der Oberfläche allein verursacht ist, konnte durch Vergleichsversuche mit anderen hochporösen Substanzen, z. B. Kieselgel, sichergestellt werden.

Im Sinne der Hypothese für die Sauerstoffübertragung der Aktivkohle bildet das Hydrazin den Akzeptor für den Sauerstoff. Es ließ sich nicht nachweisen, daß die basischen Gruppen in der gleichen Weise wie bei der Oxydation von Metallen in den Mechanismus der Reaktion eingeschaltet sind, direkt verbraucht wird der in lockerer Form physikalisch adsorbierte Sauerstoff. Der Sauerstoff, der in Form von sauren Gruppen auf der Kohleoberfläche vorhanden ist oder durch Autoxydation gebildet wird, wird unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen. (Die Kohle hat durch ihr Adsorptionsvermögen für den Sauerstoff eine erwünschte Speicherwirkung in Bezug auf diesen für den Fall, daß bei schwankendem Gehalt die Menge des Hydrazins zeitweise zur vollständigen Umsetzung nicht ausreicht).

Für die Geschwindigkeit der Oxydation spielt aber auch die durch Adsorption bewirkte Konzentrationserhöhung des Hydrazins eine Rolle. An einer Aktivkohle, deren Oberfläche durch eine bestimmte oxydierende Behandlung mit sauren Gruppen versehen war, verlief die Oxydation des Hydrazins noch merklich schneller als bei der basische Gruppen tragenden Ausgangskohle. Die Erklärung liegt darin, daß an der mit sauren Gruppen beladenen Kohle die Base Hydrazin unter Mitwirkung einer Austausch- bzw. Neutralisations-Reaktion stärker konzentriert wird. Eine wesensmäßig entsprechende Erklärung wurde von dem Verfasser zur Deutung der Befunde von E. C. Larsen und J. H. Walton[10]) über die Beschleunigung der Autoxydation von Zinn (II)-Chlorid und von Kaliumurat durch Aktivkohle gegeben (l. c. [2]), S. 383).

Übrigens wird auch die Oxydation von Natriumsulfit (bzw. Sulfition), das ebenfalls zur Entfernung von Sauerstoff aus Kesselspeisewasser benutzt wird, durch Aktivkohle stark gefördert. Auch in diesem Falle ist der chemische Charakter der Aktivkohleoberfläche von Bedeutung, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängig ist und diese durch Austauschvorgänge beeinflußt wird. Über die katalytische Oxydation von Hydrochinon an verschiedenen aktivierten Kohlen und deren Inhibition durch KCN, ebenso die von Kaliumurat, finden sich interessante Angaben bei Bente und Walton[4]).

[17]) Cheney, H. A., S. H. McAllister, E. B. Fountain, J. Anderson und W. H. Peterson, Ind. Eng. Chem. **42**, 2580 (1950).

Zersetzungsreaktionen

Außer der katalytischen Oxydation kann Hydrazin an der Oberfläche von Aktivkohle auch eine Zersetzung erleiden. Diese Reaktion, die wahrscheinlich nach der Bruttogleichung

$$3\,N_2H_4 \rightarrow 4\,NH_3 + N_2$$

verläuft, findet statt, wenn der Zutritt von Sauerstoff verhindert wird. Ihre Geschwindigkeit ist erheblich geringer als die der katalytischen Oxydation. Man kann den von dieser Reaktion herrührenden Stoffumsatz im Verhältnis zu dem, der durch die Oxydation bedingt ist, durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung stark vermindern. Einige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Zersetzungsreaktion erst dann eintritt, wenn aller Sauerstoff an der Aktivkohleoberfläche verbraucht ist (Die Kurve, die den Verlauf der Hydrazinzerstörung bei konstanter Konzentration und Durchflußgeschwindigkeit nach Unterbindung des Zutritts von Sauerstoff bzw. Luft zu der Aktivkohleschicht wiedergibt, zeigt ein Minimum; erst mit dem Durchschreiten des Minimums wird die Bildung von NH_3 nachweisbar. Bei bestimmten Aktivkohlen, die kleine Mengen von huminsäureartigen Substanzen enthalten, kann man das Auftreten von NH_3 an einer Braunfärbung der Lösung erkennen). Hier liegen anscheinend ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Kombination Aktivkohle/Zink in Gegenwart von Ammoniumchlorid in konzentrierter Lösung, bei der es nach Verbrauch des Sauerstoffs und damit dem Ausbleiben der Regenerierung der basischen Gruppen zu einer Entwicklung von Wasserstoff kommt (l. c. 15, S. 225/6).

Es soll darauf hingewiesen werden, daß bei Mischungen von Aktivkohle mit Aluminium und Zink in Gegenwart von starken Alkalien (z. B. NaOH in 30—50 proz. Lösung) bei Zutritt von Luftsauerstoff eine energisch verlaufende Oxydation der Metalle stattfindet, die aber durch eine kurzzeitige Hemmung des Sauerstoffzutritts in eine unter Entwicklung von Wasserstoff vor sich gehende Reaktion übergeht. (Auch hierbei scheint die Kohle beteiligt zu sein, indem der Wasserstoff an ihrer Oberfläche abgeschieden wird; die direkte Umsetzung des Metalls mit der Lauge zeigt einen anderen Verlauf. Die beiden Reaktionen unterscheiden sich energetisch, bei der ersten wird bedeutend mehr Wärme frei. Man kann die Mengenverhältnisse so wählen, daß ein Übergang von der einen Reaktionsform zur anderen in beiden Richtungen durch geringe Eingriffe (kurzer Verschluß des Reaktionskolbens oder Zublasen von Luft) möglich ist.

Auch in diesem Vorgang kann man vielleicht eine grobe Analogie zu einem biologischen Prozeß sehen, nämlich dem Übergang von aerobem zu anaerobem Stoffwechsel. Zum Vergleich sei eine Stelle aus einer Arbeit von O. Kandler[18]) angeführt: „... Wird durch Sauerstoffentzug oder Atmungsgifte der Kohlehydratabbau in Richtung auf die Gärung verschoben, so steht der Wasserstoff in größerem Umfang für Hydrierungsprozesse zur Verfügung..“

Der bei den Kombinationen Aktivkohle/Metall an der Oberfläche der Kohle entwickelte Wasserstoff (in statu nascendi) kann für Reduktionsreaktionen ausgenutzt werden, wobei allerdings die innere Oberfläche der Kohlekörner nur in geringem Grade ausgenutzt wird, weil das Gas die Flüssigkeit aus den Poren verdrängt.

Bei der in Abwesenheit von Sauerstoff an der Aktivkohle erfolgenden Zersetzung von Hydrazin entsteht wahrscheinlich auch intermediär Wasserstoff (der dann mit weiterem Hydrazin zu Ammoniak reagiert), so daß man vermuten kann, daß Reduktionen mit Hydrazin durch Aktivkohle katalytisch beschleunigt werden. Andeutungen hierfür wurden bisher bei der Reduktion von Cu(II)Salzen gefunden.

Aktivkohle findet als Katalysator Verwendung bei der Reduktion von ClH_2 zu Chlorit, wobei als Reduktionsmittel H_2O_2, Sulfit, Formiat, $Mn(OH)_2$ dienen können.[19]) Es entspricht aber den tatsächlichen Verhältnissen besser, ihre Wirkung hier als Katalysierung der Oxydation durch ClO_2 aufzufassen.

Als Zersetzungsreaktionen an Aktivkohle, die praktische Bedeutung haben, seien noch erwähnt die von Arsenwasserstoff (AsH_3) und die von Hypochlorit bzw. unterchloriger Säure (HOCl). In beiden Fällen verlaufen aber neben dem Zerfall des Moleküls auch andere Reaktionen. Bei der Verwendung von Aktivkohle als Gasschutzfilter gegen AsH_3 läßt sich die Bildung von Arsenit und Arsenat nachweisen (Die Kohle enthält in diesem Falle Alkalikarbonat), es hat also auch eine Oxydation durch den Luftsauerstoff stattgefun-

[18]) Kandler, O. Z. Naturforschg. **5 b**, 423 (1950).

[19]) E. P. 612. 615 vom 3. 12. 45/16. 11. 48.

den. (Auf die Verstärkung der Wirkung durch bestimmte Metallverbindungen soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden).

Die Zerstörung von HOCl an Aktivkohle spielt eine Rolle bei der Aufarbeitung von Natriumchloridlösungen aus der Chloralkalielektrolyse, ferner bei der „Entchlorung" von gechlortem Wasser. Hierbei wird aber mindestens ein Teil des Hypochlorit-Sauerstoffs zur Bildung von sauren Oberflächengruppen und von CO_2 verbraucht, das HOCl erleidet also auch eine Reduktion. Es ist auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials noch nicht sicher zu entscheiden, ob und in welchem Umfang ein wirklicher Zerfall des HOCl in HCl und atomaren Sauerstoff stattfindet, wobei letzterer sekundär eine Oxydation der Kohle bewirkt. Der Energieaufwand für die Abspaltung von atomarem Sauerstoff aus HOCl ist erheblich, doch ist denkbar, daß er durch die Adsorptionswärme an einzelnen aktiven Stellen gedeckt werden kann. Die für die Entchlorung benutzten Aktivkohlefilter zeigen einen merklichen Substanzverlust bei längerer Benutzungsdauer. Versuche, die allerdings mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen an Hypochlorit durchgeführt wurden, scheinen aber dafür zu sprechen, daß die Zerstörung des HOCl nicht allein auf die Oxydation des Kohlenstoffs zurückzuführen ist; auch unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen (z. B. Bildung von Chlorat) entspricht die Änderung der Kohlemenge nicht dem Aufwand an Oxydationsmittel.

Hydrolytische Reaktionen

Schließlich werden an Aktivkohle auch hydrolytische Vorgänge katalysiert. Diese Eigenschaft der Kohle kann sehr unerwünscht sein, wenn sie zur Wiedergewinnung von dampfförmigen Substanzen benutzt wird, die Hydrolyse erleiden können. (Beispiel: Essigester). Die Zurückhaltung von Chlor und Phosgen in Gasmaskenfiltern ist mit einer partiellen Hydrolyse verbunden, da die Aktivkohle in diesem Fall immer Feuchtigkeit enthält. Die hydrolytische Spaltung, die Chlor in wäßriger Lösung erfährt, erfolgt an der Kohleoberfläche sehr schnell, so daß bei mäßigen Konzentrationen des Gases in der Luft nach Erschöpfung des Filters ein Durchbruch von HCl stattfindet. Bei Phosgen kann sich der Einfluß des Wassergehaltes der Aktivkohle verschieden bemerkbar machen. Nach Engelhard und Stiller[20]) erfolgt bei geringem Wassergehalt ein Durchbruch von HCl, weil hier HCl nur schwach festgehalten, $COCl_2$ aber noch kräftig adsorbiert wird, bei hohem Wassergehalt jedoch bricht $COCl_2$ durch, weil dieses von der nassen Kohle nur noch schwach adsorbiert wird, während HCl jetzt stärker festgehalten wird.

Auch die Hydrolyse von Dichlordiäthylsulfid (Lost) wird an feuchter Aktivkohle beschleunigt. Die flüssige Substanz wird von mit Wasser angepasteter Kohle aufgesaugt und durch Adsorption festgehalten, wobei das Wasser sichtbar aus den Poren der Kohle verdrängt wird. Unter der Wasserschicht, die zur Verminderung der Verdampfung beiträgt, erfolgt dann die hydrolytische Zersetzung unter Bildung des ungiftigen Thiodiglykols, in geringem Umfange auch eine katalytische Oxydation. Daß die Hydrolyse bei der Entgiftungswirkung der Kohle gegenüber Dichlordiäthylsulfid beteiligt ist, ergibt sich daraus, daß bei diesem die mit Wasser angepastete Aktivkohle eine deutlich günstigere Wirkung besitzt als die trockene Kohle, während gegenüber dem schwer hydrolysierbaren Trichlortriäthylamin (Stickstofflost) ein Unterschied in der Wirkung bei mit Wasser angepasteter und bei trockener Aktivkohle kaum zu erkennen ist. (Die Entgiftungswirkung beruht also hier auf Adsorption).

Bei hydrolytischen Vorgängen ist auch ein Einfluß des chemischen Charakters der Kohleoberfläche zu erkennen. Dieser bedingt ein verschiedenes Verhalten gegenüber Wasser: Aktivkohlen mit basischen Oberflächengruppen sind ausgesprochen hydrophob, solche mit sauren Oberflächengruppen schwächer hydrophob bzw. hydrophil. (S. auch Brinkmann, l. c.[2]), S. 383). Hydrophile Aktivkohlen sind vorzuziehen, wenn die Hydrolyse der adsorbierten Substanz angestrebt wird, aber ungünstig, wenn eine Hydrolyse unerwünscht ist. Im Falle der Reaktion des Dichlordiäthylsulfids an feuchter Aktivkohle hat z. B. das schwach hydrophobe Carboraffin trotz geringerer Adsorptionskapazität eine günstigere Wirkung als die stark hydrophobe Medizinalkohle.

Schlußbetrachtung

Die in dieser Arbeit behandelten katalytischen Wirkungen von Aktivkohle, die in begrenztem Maße in Analogie zu denen von

[20]) Engelhard und Stiller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 833 (1934).

Fermenten gestellt werden können, wurden, soweit es sich um eigene Beiträge handelt, bei Untersuchungen im technischen Bereich gefunden. Sie sind hier nur in großen Zügen unter Verzicht auf experimentelle Einzelheiten wiedergegeben. Da die Fragestellung nicht vom Standpunkte des Biologen und Physiologen aus erfolgte, sind die Ergebnisse gerade in Bezug auf den Vergleich mit Reaktionen im Bereich des Lebendigen in vieler Beziehung nicht ausreichend.

Durch die Veröffentlichung soll die Aufmerksamkeit auf das vielseitige Bild des Verhaltens von Aktivkohle gerichtet werden, das durch das Zusammenspiel von Adsorptionswirkungen mit Austauschvorgängen an Oberflächengruppen mit verschiedenem chemischen Charakter bedingt ist, wobei der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff eine besondere Rolle zukommt. Da man annehmen darf, daß die bei den katalytischen Reaktionen an der Kohleoberfläche wirksamen Faktoren mindestens teilweise auch bei Reaktionen in der lebenden Zelle beteiligt sind, dürften weitere Untersuchungen, die diesen Gesichtspunkt berücksichtigen, lohnend sein.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die katalytischen Fähigkeiten von Aktivkohle gegeben, wobei die Betonung auf solchen Reaktionen liegt, die sich mit der Wirkung von Fermenten wie der Katalasen, Oxydasen, Hydrolasen vergleichen lassen. Es wird gezeigt, daß der chemische Charakter der Aktivkohlen, bedingt durch Oberflächengruppen von verschiedenem chemischen Verhalten, von bedeutendem Einfluß auf den jeweiligen Vorgang sein kann, und daß die darauf beruhenden Oberflächenreaktionen bei der Beurteilung von Inhibitionswirkungen zu berücksichtigen sind. Von diesem Standpunkt aus ergeben sich Abänderungen und Erweiterungen früher entwickelter Vorstellungen über die Mitwirkung bestimmter Oberflächenkomplexe bei den katalysierten Reaktionen.

Eingehender behandelt wurde die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an Aktivkohle im Vergleich zu der durch Katalase unter besonderer Herausstellung der Frage nach der Art der dabei wirksamen Oberflächengruppen, die Autoxydation von Aktivkohle, die katalytische Oxydation von Ameisensäure und von Hydrazin und die Zersetzung von Hydrazin an Aktivkohle.

Die in der Arbeit dargelegten Erfahrungen und Erkenntnisse wurden in der Hauptsache als Teilergebnisse bei Untersuchungen mit technischer Zielsetzung gewonnen.

Aus dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb, und dem Laborator. des Aluminiumwerkes Lozovac-Šibenik, Jugoslavien

Über das Fließverhalten des dispersen Systems Rotschlamm in Natriumaluminatlösung als Hilfsmittel der Kennzeichnung seiner Zustandseigenschaften

Von E. Herrmann, S. Maričić und I. Dvornik

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1951)

Einführung

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß sich die bei der Klärung[2]) des Rotschlamms im Rahmen des Bayer-Verfahrens manchmal auftretenden Schwierigkeiten aus dem Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven erklären lassen, und daß dieses Verhalten auf keine Stoff-, sondern eine Zustandseigenschaft zurückgeführt werden kann. Das nach dem Aufschluß resultierende Gel, welches in der Aluminatlösung dispergiert ist[3]), kann verschiedene Zustandseigenschaften aufweisen, welche die Absetzgeschwindigkeit des Rotschlamms in sehr starkem Maße beeinflussen. Der Rotschlamm besteht aus einem Gemisch mehrerer Gele. Gemäß der Klassifikation von Wo. Ostwald[4]) läßt sich

[1]) Herrmann, E., I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković, Kolloid-Z. **123**, 22 (1951).

[2]) Unter Klärung versteht man im technischen Sprachgebrauch den Absetzvorgang von Rotschlamm von der nach dem Aufschluß gebildeten Natriumaluminatlösung. In der Praxis erfolgt die Trennung beider Stoffe in sogenannten Dorr-Eindickern, welche kontinuierlich arbeiten. Es ist leicht einzusehen, daß die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ganz wesentlich die Produktionskapazität einer Tonerdefabrik beeinflußt.

[3]) Der Aufschluß des Bauxits im Autoklaven erfolgt beim Bayer-Verfahren meist bei einer Konzentration von 270—300 g Na_2O/l. Die Klärung selbst wird jedoch bei Konzentrationen von etwa 120 g Na_2O/l durchgeführt. Man hat es also hier mit einem dispersen System zu tun, wobei das Dispersionsmittel einen starken Elektrolyten von sehr hoher Konzentration darstellt.

[4]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **46**, 248 (1928).

dieser in der Hauptsache als eine chemogene Gallerte auffassen, welche durch topochemische Zersetzung einiger mineralogischer Komponenten des Bauxits entstanden ist[5]). Einen besonders komplizierten Reaktionsverlauf zeigt der im Bauxit enthaltene Kaolinit. Es findet eine topochemische und eine Fällungsreaktion statt, wobei aus der letzteren eine Koagulationsgallerte[4]) entsteht. Die Bildungsweise dieser Koagulationsgallerte bestimmt in entscheidender Weise die Zustandseigenschaften des Rotschlammgels[6]) und damit auch das Verhalten bei der Klärung.

Aus diesen Darlegungen ist zu ersehen, daß das Rotschlammgel ein recht kompliziertes System darstellt. Da für die Technik besonders sein Verhalten im dispergierten Zustande in der Aluminatlösung von großem Interesse ist, schienen Untersuchungen über seine Fließeigenschaften zu seiner näheren Kennzeichnung besonders geeignet zu sein.

Bekanntlich zeigen Suspensionen, welche teilweise die Eigenschaften einer Flüssigkeit, teilweise jedoch die Eigenschaften eines festen Körpers (Auftreten einer Verschiebungselastizität) aufweisen, in vielen Fällen Fließgemeinschaften, welche von dem Newtonschen Reibungsgesetz über den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle abweichen. Nach dem Vorschlage von Bingham[7]) läßt sich, wenn man die Meßwerte von Viskositätsmessungen in ein Koordinatensystem (Abszisse: Schubspannung, Ordinate: Geschwindigkeitsgefälle) einträgt, für Stoffe mit sogenannter Fließelastizität, falls die Fließkurven bei höheren Schubspannungen Gerade darstellen, der gerade Teil der experimentell erhaltenen Kurve nach der Abszisse hin verlängern, wodurch 2 Konstanten, der Achsenabschnitt und der Neigungswinkel, erhalten werden. Der Achsenabschnitt β wird meist als Bingham-Fließgrenze bezeichnet, während der Neigungswinkel mit der Abszisse als Beweglichkeit (= μ, mobility) definiert wird. Für dieses Verhalten gilt die Binghamsche Gleichung

$$\frac{dv}{dn} = \mu\,(\tau - \beta), \qquad (1)$$

wobei dv/dn das Geschwindigkeitsgefälle und τ die Schubspannung bedeutet. Der reziproke Wert von μ wird meist als Steifheit η^0 definiert.

Integration des Binghamschen Ansatzes[8]) für den Fall des Strömens durch Kapillaren in der Form

$$\frac{dv}{dr} = \frac{1}{\eta^0}\,(\tau - \vartheta). \qquad (2)$$

— ϑ hat hier die Bedeutung einer Fließgröße, das ist jener Teil der Schubspannung, welcher zur Überwindung der elastischen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems verwendet wird. Sie ist nicht mit der Bingham-Fließgrenze zu verwechseln — führt für das mittlere Geschwindigkeitsgefälle zu dem Ausdruck

$$D = \frac{1}{\eta^0}\left(\tau_R - \frac{4}{3}\vartheta - \frac{1}{3}\frac{\vartheta^4}{\tau_R{}^3}\right), \qquad (3)$$

wobei τ_R die am Kapillarrande wirkende Schubspannung bedeutet. Bei größeren Schubspannungen genügt die Näherungsgleichung

$$D = \frac{1}{\eta^0}\left(\tau_R - \frac{4}{3}\vartheta\right). \qquad (4)$$

Gleichung (4) ist die Gleichung einer Geraden, welche die τ-Achse im Punkt $^4/_3\,\vartheta$ schneidet. Dabei ist $^4/_3\,\vartheta \approx \beta$ = Bingham-Fließgrenze.

Die Binghamsche Darstellungsweise ist besonders für praktische Probleme bei einigen Stoffsystemen mit recht gutem Erfolg angewandt worden[9]). Meist wird die Beweglichkeit μ und die Bingham-Fließgrenze gesondert dargestellt. Die Binghamschen Anschauungen sind jedoch nicht unbestritten. Bekanntlich setzt der genannte Autor voraus, daß bis zu einer gewissen Schubspannung kein Fließen stattfindet, die Voraussetzung einer endlichen Anfangszähigkeit somit nicht erfüllt ist. Solche Stoffe mit einer „Fließgrenze" sind zum Unterschied vom viskosen Fließen nach Bingham „plastisch". So wird von Hatschek[10]) dieser Anschauungsweise entgegengehalten, daß es wenig Sinn hat, ein solches Fließverhalten scharf abzugrenzen und ihm auf Grund des ver-

[5]) vgl. dazu Abb. 5 in der unter Fußnote [1]) zitierten Arbeit.

[6]) Bei der Bildung dieser Gallerte können zwei Fälle eintreten: Reaktionsmöglichkeit A: Koagulation des bei der Fällungsreaktion entstehenden Natriumaluminiumsilikats; Reaktionsmöglichkeit B: Adsorption des Natriumaluminiumsilikats in kolloiden Dimensionen am Rotschlammgel. Zwischen A und B gibt es natürlich kontinuierliche Übergänge, mit denen praktisch nur zu rechnen ist.

[7]) Bingham, E. C., Bur. Standards Sci. Papers **278**, 309 (1916).

[8]) Buckingham, E., Proc. Amer. Soc. Testing Materials **1154**, 136 (1921); M. Reiner, Kolloid-Z. **39**, 80 (1926).

[9]) Eine Literaturzusammenstellung findet man bei R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, (Dresden und Leipzig 1938), und ferner bei G. W. Scott Blair, Einführung in die technische Fließkunde, (Leipzig und Dresden 1940).

[10]) Hatschek, E., The viscosity of liquids, 204 (London 1928); wörtlich zitiert: "There is nothing in the conception of viscous flow as defined, for instance, by Maxwell, which excludes a variation with the velocity gradient.

änderlichen Viskositätskoeffizienten einen anderen Namen zu geben[11]), da ohnehin kontinuierliche Übergänge bis zum rein Newtonschen Fließen möglich sind. Außerdem entbehrt der Ausdruck „Fließgrenze" seinen eigentlichen physikalischen Sinn. Da selbst in kristallinen Stoffen Atomwanderungen ohne Anwendung irgendwelcher Kräfte stattfinden und solche Wanderungen plastische Verformungen verursachen, die durch Anwendung von Spannungen erleichtert werden, so kann genau genommen, ausgenommen beim absoluten Nullpunkt, keine Fließgrenze bestehen [Houwink[9])]. Da jedoch andererseits bei stationären Fließvorgängen bei Stoffen, deren Eigenschaften zwischen denjenigen von echten Flüssigkeiten und festen Körpern liegen, eine sogenannte „Fließgrenze" beobachtet wird, so ist es aus rein praktischen Gründen vorteilhaft, auch die Bingham-Fließgrenze als praktische Bezugsgröße zu wählen, wobei jedoch die Versuchsbedingungen berücksichtigt werden müssen.

Die physikalische Bedeutung des Koeffizienten β der Binghamschen Gleichung ist wohl je nach dem Stoffsystem verschieden. Für thixotrope Systeme bezeichnet Peter[12]) die Größe β als Koeffizienten der Strukturviskosität und berechnet, unter der Voraussetzung, daß die von dem hydrodynamischen Verhalten der suspendierten Teilchen herrührenden Effekte vernachlässigt werden können, durch Benutzung einfacher kinetischer Vorstellungen eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration. Ganz allgemein muß man bei diesem Problem die Frage entscheiden, ob in dem zu untersuchenden System Wechselwirkungen zwischen den Teilchen oder Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Dispersionsmittel überwiegen, bzw. ob sich beide Effekte überlagern. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll, überlagern sich in dem dispersen System Rotschlamm in Aluminatlösung beide Effekte, wobei jedoch Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Dispersionsmittel überwiegen dürften.

Die Binghamsche Gleichung läßt sich auf folgende Weise umformen[13])

$$\eta^0 = \frac{1}{\frac{dv}{dr}}(\tau - \beta) \qquad \text{bzw.} \qquad \eta^* = \eta^0 + \frac{\beta}{\frac{dv}{dr}}. \qquad (5)$$

Dabei wird $\eta^* = \tau/(dv/dr)$ gesetzt[14]). η^* bedeutet den scheinbaren Viskositätskoeffizienten, der sich aus zwei Summanden zusammensetzt. In der Darstellung der Resultate als scheinbare Viskosität des dispersen Systems kommt sowohl die Steifheit (definiert als $1/\mu = \eta^0$) als auch die Bingham-Fließgrenze zum Ausdruck.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die bei allmählicher Abnahme der Elektrolytkonzentration, bzw. bei der Verdünnung des dispersen Systems Rotschlamm in Aluminatlösung auftretenden Wechselwirkungen, welche zwischen den Rotschlammteilchen und der Aluminatlösung wirksam sind, durch viskosimetrische Messungen zu erfassen. Desgleichen lassen sich die Zustandseigenschaften bei Überwiegen der Reaktionsmöglichkeit B gegenüber Reaktionsmöglichkeit A[15]), welche auch in einer Erhöhung der scheinbaren Viskosität η^* zum Ausdruck kommen, durch solche Messungen gut kennzeichnen. Ferner wurden Untersuchungen über die bei Zugabe von Mehl als Beschleuniger der Aggregierung des Rotschlamms auftretenden Veränderungen durchgeführt.

Untersuchungsmethodik

Für die Untersuchungen wurde dalmatinischer, herzegovinischer und bosnischer Bauxit verwendet. Der Bauxit wurde in einer Kugelmühle gemahlen, durch Normalsiebe in verschiedene Siebfraktionen geteilt und für Viskositätsmessungen nur Korngrößenfraktionen von 0,09 — 0,15 mm verwendet. Die Versuchsbedingungen beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven sind bereits in einer früheren Arbeit beschrieben[16]).

Für die Viskositätsmessungen diente das Überlaufviskosimeter nach Ostwald und Auerbach[17]). Das Fallrohr, die Kapillare und das Überlaufrohr sind durch Glasschliffe miteinander verbunden, so daß mit Kapillaren verschiedener Länge und verschiedenem Durchmesser gearbeitet werden kann. Die Eichung der Kapillaren erfolgte mit einem Transformatorenöl, dessen Viskosität in einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler[18]) bestimmt

[11]) Es scheint wohl am zweckmäßigsten zu sein, ein solches Fließverhalten gleichfalls mit dem allgemeinen Ausdruck Strukturviskosität, welcher erstmalig von Wo. Ostwald vorgeschlagen wurde, zu kennzeichnen.

[12]) Peter, S., Kolloid-Z. **114**, 44 (1949).

[13]) vgl. dazu H. Braune und I. Richter, Kolloid-Z. **113**, 20 (1949).

[14]) Gl. (5) ist nur für höhere Schubspannungen anwendbar. Denn für $\tau = \beta$ wird nach Gl. (1) $dv/dr = 0$, was in Gl. (5) zu $\eta = \infty$ führt. Diese Schlußfolgerung, zu welcher sich auch Philippoff [Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942), siehe den Abschnitt plastischer Körper] verleiten ließ, steht natürlich im Widerspruch mit der Erfahrung.

[15]) vgl. dazu Fußnote [6]).

[16]) Herrmann, E., I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković loc. cit.

[17]) Ostwald, Wo. und R. Auerbach, Kolloid-Z. **41**, 56 (1927).

[18]) Höppler, F., Z. techn. Physik **14**, 165 (1933).

wurde[19]). Bei der Verwendung des Viskosimeters nach Ostwald und Auerbach lassen sich die zur Darstellung der Fließeigenschaften notwendigen Größen, die maximale Schubspannung am Rande der Kapillare τ_R und das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D, aus den Gleichungen

$$\tau_R = \frac{R\,p}{2\,L} = \frac{R\,(a-e)\,\varrho \cdot 981}{2\,L \ln a/e} \qquad (6)$$

$$D = \frac{4\,Q}{R^3} = \frac{4\,(a-e)\cdot r^2}{R^3\,t} \qquad (7)$$

berechnen. Dabei bedeutet R den Radius der Kapillare, r den Radius des Fallrohres, L die Länge der Kapillare, ϱ die Dichte des Systems, a das Anfangs- und e das Endflüssigkeitsniveau nach der Zeit t über dem Überlaufmeniskus.

Auf die scheinbare Viskosität des dispersen Systems wirken stets 2 Faktoren. Die Viskosität der Aluminatlösung und die Konzentration an Rotschlammfestsubstanz. Daher war es notwendig, die Viskosität der Aluminatlösung wechselnder Konzentration, aber von gleichem Molverhältnis[20]) stets zu bestimmen, um die Resultate auf die relative Viskosität beziehen zu können. Für das vorliegende Problem war es besonders wichtig, Messungen über den Einfluß der Konzentration an Rotschlammfestsubstanz bei konstanter Konzentration der Aluminatlösung durchzuführen. Aus solchen Messungen läßt sich auch der Einfluß der Konzentration an Aluminatlösung, bei konstanter Menge Rotschlammsubstanz, feststellen.

Die experimentelle Methodik wird durch den Umstand kompliziert, daß eine Variation der Rotschlammsubstanz durch Zugabe verschiedener Mengen Bauxit beim Aufschluß nicht möglich ist, weil sich dadurch das Molverhältnis der resultierenden Aluminatlösung ändert. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser verändert sich sowohl die Konzentration der Aluminatlösung, als auch diejenige des Rotschlamms. Diese sogenannte „proportionale Verdünnung" entspricht den praktischen Verhältnissen beim Bayer-Prozeß. In der technischen Praxis erfolgt die Verdünnung mit Waschwasser von der Rotschlammwäsche, wodurch die Klärung eingeleitet wird.

Um nun Viskositätsmessungen bei verschiedener Menge Rotschlammsubstanz, aber konstanter Konzentration der Aluminatlösung, durchführen zu können, wurde auf folgende Weise vorgegangen: Von dem nach dem Aufschluß resultierenden Gemisch von Rotschlamm und Aluminatlösung von ca. 230 g Al_2O_3/l Anfangskonzentration wurden mit Wasser 6 proportionale Verdünnungen auf verschiedene Al_2O_3-Konzentrationen durchgeführt. Von jeder Probe wurde nach gründlicher Durchrührung 500 cm³ in ein verschließbares graduiertes Meßgefäß gefüllt. Das Gefäß mit der Probe wurde in einen Thermostaten von 90° C gestellt, wo ein Absetzen des Rotschlamms von der Lösung beginnt. Während dieser Zeit wurde die Viskosität der durch „proportionale Verdünnung" erhaltenen Proben gemessen. Nach einer bestimmten Klärzeit konnte sowohl die Konzentration der Aluminatlösung durch Titration mit Tropäolin und Phenolphthalein[21]) als auch die Viskosität der Aluminatlösung bestimmt werden. Die geklärte Aluminatlösung wurde in bestimmten Mengen mit einer Pipette entfernt, und aus dem Verhältnis von Gesamtvolumen zum abpipettierten Anteil konnte dann die Konzentrationserhöhung des Rotschlamms berechnet werden. Der auf diese Weise konzentrierte Schlamm wurde vor der Messung durchgemischt. Man ließ ihn schnell auf 25° C abkühlen, bestimmte mit dem Areometer die Dichte und außerdem die Viskosität.

Um von Proben, welche bei hohen Al_2O_3-Konzentrationen nicht klären, Messungen für niedrigere Rotschlammkonzentrationen durchführen zu können, wurde die abpipettierte Aluminatlösung auf die entsprechende Konzentration eingedampft, zu einer Schlammprobe zugegeben, gut durchgemischt und die Viskositätsmessung durchgeführt. Die Bestimmung der Konzentration an Rotschlammsubstanz war einfach. Von den Ausgangspräparaten wurde 50 cm³ abpipettiert, eine sehr geringe Menge Mehl zugegeben, mit Wasser verdünnt gewaschen, filtriert, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei den eingedickten, beziehungsweise verdünnten Proben konnte die Konzentration des Rotschlamms leicht aus den Eindickungs- bzw. Verdünnungsfaktoren berechnet werden.

Jedes Ergebnis der Messung wurde in das τ-D-Diagramm eingetragen. Ob die Fließkurve bei sehr kleinem τ unter Krümmung die Abszisse schneidet oder die Fließkurve in den Nullpunkt einmündet, ließ sich bei dem zur Messung verwendeten Viskosimeter nicht entscheiden. Für das Gebiet sehr kleiner Drucke wurde daher die experimentell erhaltene Fließkurve bis zur Abszisse verlängert und auf diese Weise die Bingham-Fließgrenze als charakteristische Größe erhalten (vgl. dazu Abb. 1).

Bei den Messungen wurde auch die Existenz des sogenannten „σ-Phänomens" festgestellt. Kapillaren verschiedenen Durchmessers ergaben ver-

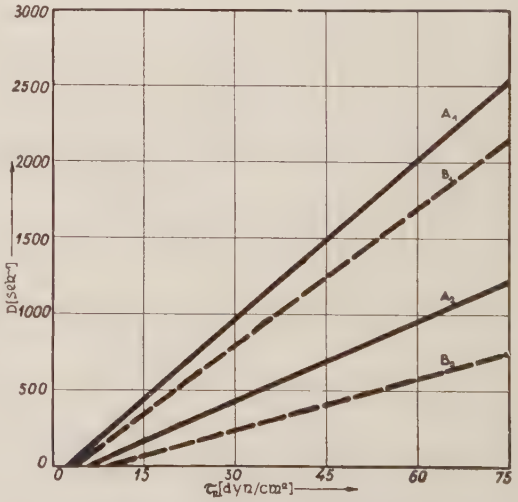

Abb. 1 Das Fließverhalten des Rotschlamms in Aluminatlösung mit verschiedenen Zustandseigenschaften. Ausgangsmaterial: Dalmatinischer Bauxit

[19]) Eine detailliertere Beschreibung der gesamten Untersuchungsmethodik findet man bei E. Herrmann, S. Maričić und V. Matković, Arhiv. kem. **23** (1951) dzt. im Druck; vgl. ferner bei S. Maričić, Diplomarbeit (Zagreb 1951).

[20]) Es wurde bei allen Versuchen ein Molverhältnis $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1{,}9$ eingehalten.

[21]) Herrmann, E., Arhiv kem. **21**, 218 (1949).

schiedene Werte von η^0. Diese von Schoefield und Scott Blair[22]) gedeutete Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß beim Fließvorgang kein Haften an der Wand, sondern Gleitung stattfindet. Der zu untersuchende Stoff wird in der Kapillare längs verschoben, wobei er auf einer Flüssigkeitsschicht gleitet. Diese Erscheinung läßt eine Darstellung der Fließeigenschaften im τ-D-Diagramm bei Verwendung verschiedener Kapillaren nicht zu. Aus diesem Grunde wurden alle Messungen, welche miteinander verglichen werden sollten[23]), mit der gleichen Kapillare ausgeführt.

Bei den Messungen wurde auch der Zeiteinfluß untersucht. Es war die Frage zu entscheiden, ob während des Zeitintervalls einer gesamten Meßreihe der Rotschlamm in der Aluminatlösung Veränderungen unterliegt, welche die Viskositätswerte beeinflussen[24]). Dabei zeigte es sich, daß innerhalb der Fehlergrenzen dieser Methode während der Zeit einer Meßreihe kein Einfluß festzustellen war.

Resultate

Bei der Auswertung der Meßergebnisse nach dem Binghamschen Reibungsgesetz erhält man 2 Größen, die Beweglichkeit μ bzw. Steifheit η^0 und die Bingham-Fließgrenze β, wobei beide Werte gesondert dargestellt werden. Es erhebt sich in diesem Zusammenhang eine Frage von allgemeiner Bedeutung, ob es nicht in manchen Fällen geeigneter und vorteilhafter ist, beide Werte in einer Größe zusammenzufassen. Eine Möglichkeit der Zusammenfassung ergibt sich aus Gl. (5). In der scheinbaren Viskosität[25]) η^* kommen beide Größen zum Ausdruck. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir sowohl die Bingham-Fließgrenze, die Steifheit und die scheinbare Viskosität zur Darstellung gewählt.

Dabei wurde auf folgende Weise vorgegangen: Von jeder Messung wurde aus dem τ-D-Diagramm die Bingham-Fließgrenze und Steifheit entnommen und diese Werte in Abhängigkeit von der Rotschlammsubstanz dargestellt[26]). Da von jeder Probe auch die Viskosität der Aluminatlösung gemessen wurde, so ist es vorteilhaft, um die Wechselwirkungen zwischen Rotschlamm und Aluminatlösung zu erfassen, die Werte auf die relative Steifheit, definiert als

$$\eta^0_{\text{rel}} = \frac{\eta^{0}_{(\text{Rotschlamm} + \text{Lösung})}}{\eta_{(\text{Lösung})}}$$

umzurechnen.

Bei der Berechnung der scheinbaren Viskosität nach Gl. (5) wurde als Grundlage für alle Messungen $\tau = 100\ \text{dyn/cm}^2$ gewählt. In diesem Bereich ist der Einfluß der Bingham-Fließgrenze bereits deutlich bemerkbar, während andererseits das Ansteigen von η^* noch gering ist. Die Resultate wurden auch nach Gl. (3) gerechnet, wobei $4/3\ \vartheta = \beta$ gesetzt wurde. Die Unterschiede gegenüber Gl. (5) sind sehr gering. Da ferner Gl. (3) die Kenntnis der „unteren Fließgrenze" ϑ (nach Houwink) voraussetzt, die mit dem von uns verwendeten Viskosimeter nicht bestimmbar war, so schien uns die Berechnung nach Gl. (5) als eine realere Grundlage. Die so gewonnenen Werte wurden in gleicher Weise in Abhängigkeit von der Rotschlammsubstanz dargestellt[27]) und ebenfalls auf die scheinbare relative Viskosität, definiert als

$$\eta^*_{\text{rel}} = \frac{\eta^{*}_{(\text{Rotschlamm} + \text{Lösung})}}{\eta_{(\text{Lösung})}},$$

umgerechnet.

Die Werte der relativen Steifheit η^0_{rel} und der relativen scheinbaren Viskosität wurden ebenso in Abhängigkeit von der Rotschlammsubstanz graphisch dargestellt.

Aus diesen Werten läßt sich nun gleichfalls der Einfluß der Konzentration an Aluminatlösung bei konstanter Menge Rot-

---

[22]) Schoefield, R. K. und G. W. Scott Blair, J. Phys. Chem. **34**, 248, 1505 (1930); **35**, 1212 (1931); **39**, 973 (1935).

[23]) Bei unseren Messungen kam es in erster Linie darauf an, Vergleichszahlen über die Zustandseigenschaften des Rotschlamms zu erhalten.

[24]) Es sei in diesem Zusammenhang besonders betont, daß alle Rotschlammproben in einem Thermostaten von 90° C aufbewahrt wurden und jede Probe erst unmittelbar vor der Messung auf 25° C abgekühlt wurde. Diese Vorsichtsmaßregel war notwendig, weil die Aluminatlösung bei der Meßtemperatur im thermodynamischen Sinne instabil ist.

[25]) In der angelsächsischen Literatur wird die Größe η^* oftmals als Konsistenz bezeichnet. Vgl. dazu W. G. Scott Blair loc. cit.

[26]) Um den Umfang dieser Arbeit nicht zu vergrößern, werden die Diagramme über die Abhängigkeit der Steifheit, der relativen Steifheit, der scheinbaren Viskosität, sowie der relativen scheinbaren Viskosität, von der Konzentration an Rotschlamm nicht gebracht, da aus ihnen noch keine Schlußfolgerungen gezogen werden können und ihre Erwähnung nur vom Standpunkt der Darstellungsweise notwendig ist.

[27]) Dabei wurde sowohl die Steifheit, als auch die scheinbare Viskosität in Centi-Poise angegeben, was natürlich nicht ganz korrekt ist, da ihr wegen der Abhängigkeit von der Schubspannung nicht die gleichen Dimensionen wie der Viskositätskonstanten zukommen. Andererseits ist es aus praktischen Gründen vorteilhaft, auch für strukturviskose Stoffe eine „Viskositätszahl" zu verwenden, um das Fließverhalten zu kennzeichnen. Von F. Höppler [Kolloid-Z. **97**, 61 (1941)] wurde dafür als sprachliches Verständigungsmittel der Ausdruck „Quasiviskosität" vorgeschlagen.

schlamm entnehmen. Eine solche Darstellung ist für das vorliegende Problem erst von grundlegender Bedeutung.

In der Abb. 1 ist auf der Abszisse die maximale Schubspannung τ_R, auf der Ordinate das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D eingetragen. Sie zeigt die Unterschiede im Fließverhalten des Rotschlamms bei Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit A[28]) (Kurve A_1 und A_2) bzw. bei Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit B (Kurve B_1 und B_2). A_1 und B_1 beziehen sich auf eine Laugenkonzentration von 105 g Al_2O_3/l und eine Rotschlammsubstanz von 30 g/l; A_2 und B_2 auf eine Laugenkonzentration von 153 g Al_2O_3/l und auf eine Rotschlammsubstanz von 50 g/l. Bei Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit B wird sowohl die Bingham-Fließgrenze, wie auch die Steifheit η^0 des Systems erhöht.

Abb. 2 enthält in Feld a den Einfluß der Konzentration der Natriumaluminatlösung, angegeben in g Al_2O_3/l[29]), auf die Bingham-Fließgrenze bei konstanter Rotschlammsubstanz. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die g Rotschlammtrokkensubstanz/l an. Feld b zeigt die Abhängigkeit der relativen Steifheit η^0_{rel} von der Konzentration der Lösung bei konstantem Rotschlammgehalt. Die Zahlen an den einzelnen Kurven beziehen sich wieder auf die Rotschlammkonzentration.

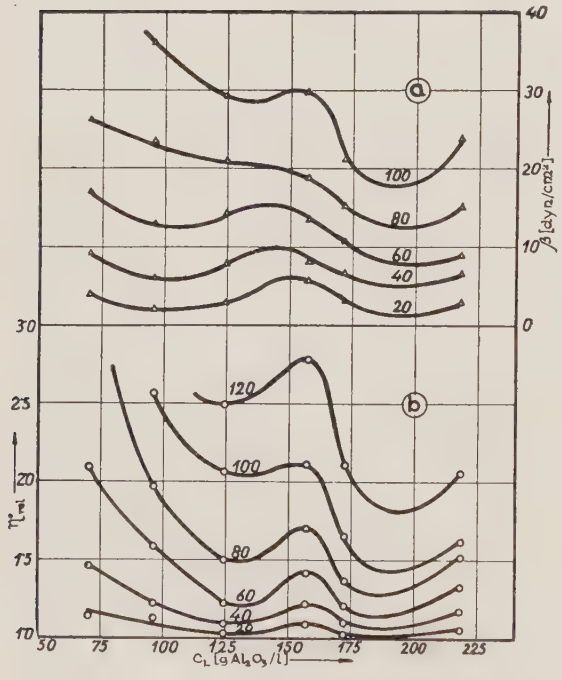

Abb. 2 Feld a: Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung auf die Bingham-Fließgrenze bei konstanter Rotschlammkonzentration. Symbol: $(\beta - C_L)\, C_R$ Feld b: Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung auf die relative Steifheit bei konstanter Rotschlammkonzentration. Symbol: $(\eta^0_{rel} - C_L)\, C_R$. Ausgangsmaterial: Herzegovinischer Bauxit

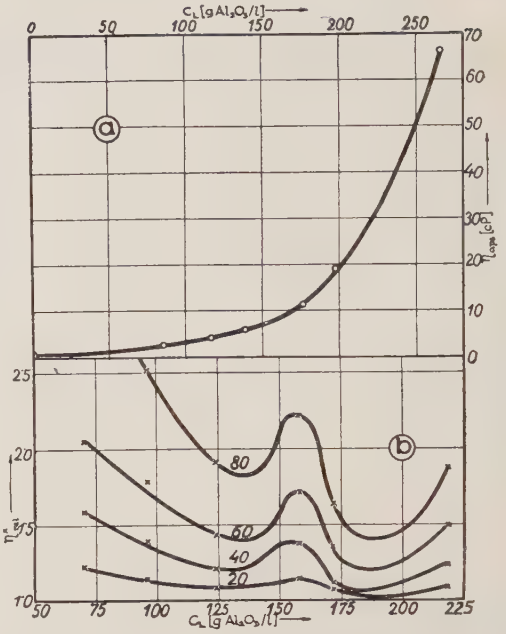

Abb. 3 Feld a: Die Abhängigkeit der Viskosität (in cP) reiner Aluminatlösung von der Konzentration für ein Molverhältnis Al_2O_3: Na_2O = 1:1,9. Symbol: $(\eta_{abs} - C_L)$ Feld b: Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung auf die scheinbare relative Viskosität bei konstanter Rotschlammkonzentration. Symbol: $(\eta^*_{rel}\, C_L)\, C_R$. Ausgangsmaterial: Herzegovinischer Bauxit

Abb. 3 enthält in Feld a die Abhängigkeit der Viskosität (in Centi-Poise) der reinen Aluminatlösung von ihrer Konzentration, während Feld b die Abhängigkeit der scheinbaren relativen Viskosität η^*_{rel} von der Konzentration der Aluminatlösung bei konstanter Rotschlammsubstanz darstellt. In der $(\beta - C_L)_{C_R}$- und $(\eta^0_{rel} - C_L)_{C_R}$-Darstellung (Abb. 2) zeigen beide Größen, die Bingham-Fließgrenze und die Steifheit, einen verhältnismäßig analogen Verlauf in dem Sinne, daß in beiden Fällen 2 Minima, zwischen denen ein Maximum liegt, durchschritten werden. Somit ist die Darstellung in einer zusammenfassenden Größe, der scheinbaren Viskosität, gerechtfertigt. In den folgenden Abbildungen sollen noch weitere Beispiele dafür gegeben werden. Die Größe η^* stellt daher eine Art Gesamtwiderstand

[28]) vgl. dazu Fußnote [6]).

[29]) Da es sich stets um Aluminatlösungen vom Molverhältnis 1:1,9 handelt, so ist die entsprechende Konzentration an Na_2O aus den obigen Zahlen leicht berechenbar.

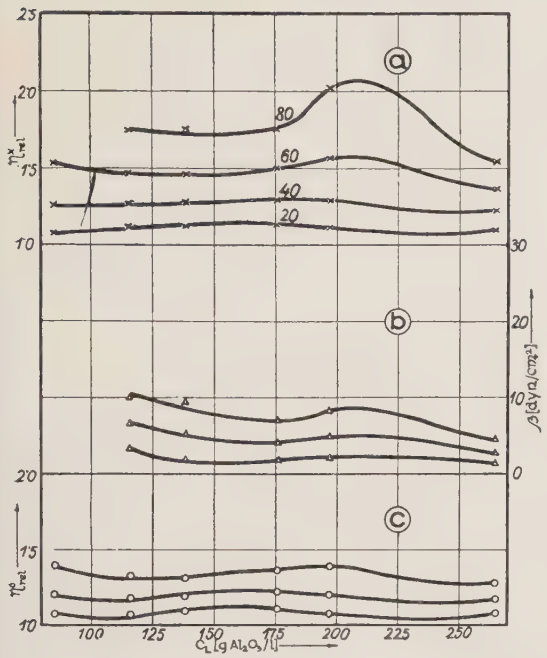

Abb. 4 Feld a: Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung auf die scheinbare relative Viskosität bei konstanter Rotschlammkonzentration. Symbol: $(\eta^*_{rel} - C_L)c_R$ Feld b: Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung auf die Bingham-Fließgrenze bei konstanter Rotschlammkonzentration. Symbol: $(\beta - C_L)\,c_R$; Feld c: Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung auf die relative Steifheit bei konstanter Rotschlammkonzentration. Symbol: $(\eta^0_{rel} - C_L)\,c_R$. Ausgangsmaterial: Bosnischer Bauxit

beim Fließvorgang dar. Von Nachteil ist allerdings, daß die Dimensionen von η^* noch strittig sind[30]), und sie kann lediglich als eine vollständige Kraft-Strömungsbeziehung aufgefaßt werden.

In der gleichen Weise sind in der Abb. 4 die Ergebnisse der Messungen an Rotschlamm aus bosnischem Bauxit dargestellt.

Praktisches Interesse besitzt besonders die scheinbare relative Viskosität bei der proportionalen Verdünnung im Rahmen des Bayer-Verfahrens, wo sich bekanntlich gleichzeitig die Rotschlammsubstanz und die Konzentration der Aluminatlösung ändert. Ein solcher Viskositätsverlauf läßt sich gleichfalls aus der Abhängigkeit der scheinbaren relativen Viskosität von der Rotschlammkonzentration für verschiedene Konzentrationen an Aluminatlösung [Symbol: $(\eta^*_{rel} - C_R)c_L$] entnehmen. Nimmt man beispielsweise bei einer Anfangskonzentration von 230 g Al_2O_3 per Liter 100 g Rotschlamm an[31]), so läßt sich natürlich aus den entsprechenden Verdünnungsfaktoren sowohl die Konzentration an Aluminat und Rotschlamm bestimmen. In der Abb. 1 wurde gezeigt, daß die Zustandseigenschaften des Rotschlammgels sowohl in der Steifheit, als auch in der Bingham-Fließgrenze zum Ausdruck kommen. Über die Möglichkeiten, die Zustandseigenschaften beeinflussen zu können, wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet[32]). In diesem Zusammenhang mögen als Beispiel u. a. folgende Faktoren genannt werden: Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührwerks im Autoklaven, Korngröße des gemahlenen Bauxits und Mehlzusatz in den Autoklaven. In der Abb. 5 sind 2 Beispiele für die proportionale Verdünnung für je 2 Rotschlammpräparate mit verschiedenen Zustandseigenschaften angeführt. Die Abszisse enthält die

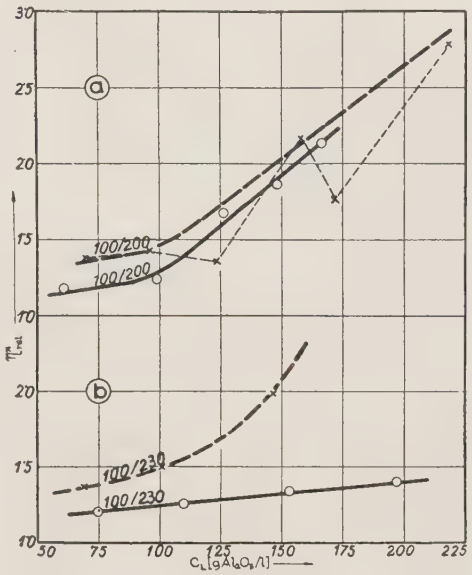

Abb. 5 Das Fließverhalten von Rotschlamm mit verschiedenen Zustandseigenschaften, dargestellt durch die scheinbare relative Viskosität bei der proportionalen Verdünnung in Abhängigkeit von der Konzentration der Aluminatlösung. Symbol: $(\eta^*_{rel} - C_L)_P$.
Feld a: Rotschlamm aus herzegovinischem Bauxit
Feld b: Rotschlamm aus dalmatinischem Bauxit

[30]) Der gleiche Nachteil gilt allerdings auch für die Größe η^0.

[31]) Praktisch hängt natürlich die Rotschlammkonzentration von der verwendeten Bauxit-Sorte, vom Molverhältnis der „Rückkehraluminatlauge", von der Ausbeute beim Aufschluß im Autoklaven, sowie von der Al_2O_3-Konzentration des Waschwassers ab. Bei den vorliegenden Versuchen wurde jedoch die Verdünnung mit reinem Wasser durchgeführt.

[32]) vgl. dazu insbesondere den Abschnitt „Über den Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven" der in Fußnote [1]) zitierten Arbeit.

Konzentration der Aluminatlösung in g Al_2O_3/l, während auf der Ordinate die scheinbare relative Viskosität eingetragen ist.

Bei der Verwendung von herzegovinischem Bauxit (Feld a) wurde das Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit A durch Zugabe einer kleinen Menge Mehl in den Autoklaven[33]) erreicht, bei dalmatinischem Bauxit (Feld b) durch starke Erniedrigung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührwerks im Autoklaven beim Anheizen des Bauxit-Lauge-Gemisches. Die stark gestrichelt ausgezogenen Kurven beziehen sich auf Rotschlammpräparate mit schlechter Klärbarkeit (Überwiegen von Möglichkeit B), die vollausgezogenen auf Präparate mit besserer Klärbarkeit. Die dünn strichliert ausgezogenen Linien in Feld a verbinden direkt die einzelnen Meßpunkte miteinander, wobei natürlich auch in dieser Darstellung ein Maximum (vgl. dazu Abb. 2, Feld a u. b, sowie Abb. 3, Feld b) auftritt. Da es sich in dem vorliegenden Falle darum handelt, die beiden Zustände A und B viskosimetrisch zu kennzeichnen und auf die relativen Unterschiede hinzuweisen, wurden die Kurven durch Weglassung des Maximums auf einfache Weise gezeichnet. Die Ergebnisse in Feld b stammen aus früheren Messungen, wo weniger Meßpunkte vorlagen, aus diesem Grunde das ausgeprägte Maximum nicht gefaßt und daher ein einfacher Kurvenverlauf gefunden wurde[34]). An jeder Kurve sind jeweils 2 Zahlen angeführt. Die erste Zahl bedeutet die Konzentration an Rotschlamm, ausgedrückt in g/l bei der Anfangskonzentration der Lauge, welche durch die zweite Zahl ausgedrückt wird. So geben beispielsweise die Zahlen 100/230 an, daß zur Darstellung eine Konzentration von 100 g Rotschlammsubstanz bei einer Laugenkonzentration von 230 g Al_2O_3/l gewählt wurde. Aus den beiden Feldern a und b läßt sich der starke Einfluß der Zustandseigenschaften auf die Viskosität feststellen.

Bekanntlich bedient man sich kleiner Mengen Mehl, welches nach der Verdünnung dem Rotschlamm-Lauge-Gemisch zugegeben wird, um den Aggregierungsvorgang der Rotschlammteilchen zu beschleunigen. Durch diese Zugabe erhalten die Absitzkurven von Rotschlamm ein wesentlich verändertes Bild. Die erreichte Wirkung ist dabei ferner sehr stark vom Verhältnis Mehl (bzw. Stärke)

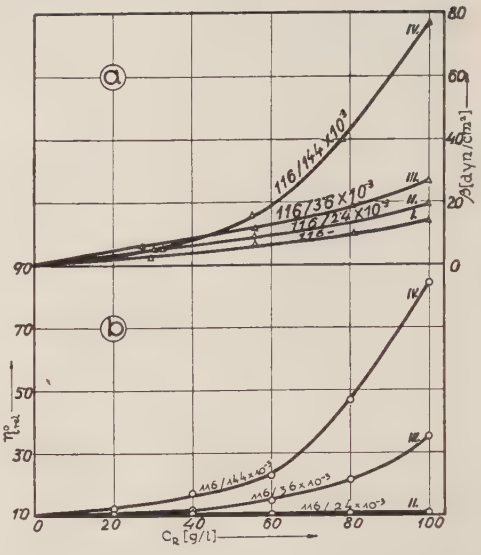

Abb. 6 Das Fließverhalten des Rotschlamms bei Zusatz verschiedener Mengen Mehl. Feld a: Die Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze von der Konzentration des Rotschlamms bei konstanter Konzentration der Aluminatlösung. Symbol: $(\beta - C_R)\, C_{L_r}$ Mehl. Feld b: Die Abhängigkeit der relativen Steifheit von der Konzentration des Rotschlamms bei konstanter Konzentration der Aluminatlösung. Symbol: $(\eta^0_{rel} - C_R)\, C_L$, Mehl. Ausgangsmaterial: Dalmatinischer Bauxit

Rotschlamm, sowie auch von den Zustandseigenschaften des Schlamms abhängig[35]). In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß man je nach der zugegebenen Menge in der Hauptsache 3 Gebiete unterscheiden kann:

1. Das Gebiet vor dem Optimum (starke Abhängigkeit in der Klärung von der zugegebenen Menge).

2. Das Gebiet nach dem Optimum, aber vor der Gelatinierung (geringe Abhängigkeit in der Klärung von der zugegebenen Menge).

3. Das Gebiet der Gelatinierung. Der Schlamm bildet ein zusammenhängendes Gel-Gerüst mit einer ausgesprochenen Struktur, und das Bestreben, in einzelne Aggregate zu zerfallen, fehlt ganz.

Diese Zustände lassen sich gleichfalls viskosimetrisch gut erfassen und kennzeichnen.

In der Abb. 6 ist auf der gemeinsamen Abszisse die Konzentration der Rotschlammsubstanz in g/l eingetragen. Feld a zeigt die Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze von der Konzentration des Rotschlamms bei konstanter Konzentration der Aluminatlösung (116 g Al_2O_3/l), während

[33]) vgl. dazu die Abb. 7 und 9 der in Fußnote [1]) zitierten Arbeit.

[34]) Ferner wurden diese Messungen bei einer Temperatur von 50° C durchgeführt.

[35]) vgl. dazu insbesondere Abb. 7 der in Fußnote [1]) zitierten Arbeit.

Feld b diese Abhängigkeit für die relative Steifheit enthält. Die relative Steifheit ist jedoch in diesem speziellen Falle definiert als

$$\eta^0_{rel} = \frac{\eta^0_{(\text{Rotschlamm + Aluminatlösung + Mehlzusatz})}}{\eta^0_{(\text{Rotschlamm + Aluminatlösung [ohne Mehlzugabe]})}}.$$

Kurve III entspricht einem Versuche ohne Mehlzusatz, Kurve II dem Gebiet vor dem Optimum, Kurve III nach dem Optimum und Kurve IV dem Gebiet der Gelatinierung. Die Zahl 116 bezieht sich auf die Al_2O_3-Konzentration der Aluminatlösung, die zweite Zahl gibt das Gewichtsverhältnis von Mehl/Rotschlamm an. So bedeutet beispielsweise die Zahl $2{,}4 \cdot 10^{-3}$, daß 1 g Rotschlammtrokkensubstanz $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ g Mehl entsprechen.

In Abb. 7 sind die Resultate ferner als scheinbare relative Viskosität dargestellt, wobei in diesem speziellen Falle für η^*_{rel} die gleiche Definition gilt wie für η^0_{rel} in Abb. 6.

Beim Vergleich von Feld a und b in Abbild. 6 fällt auf, daß strukturelle Änderungen des Schlamms, durch die Zugabe von Mehl, sowohl in der Bingham-Fließgrenze, als auch in der Steifheit festzustellen sind. Das kommt besonders ausgeprägt in Kurve IV, welche den Gelatinierungsvorgang erfaßt, zum Ausdruck. Trägt man log β gegen log C_R (Kurve IV) in ein Koordinatensystem ein, so kommen mit Ausnahme des ersten Punktes die Meßpunkte auf eine Gerade zu liegen. Für höhere Schlammkonzentrationen

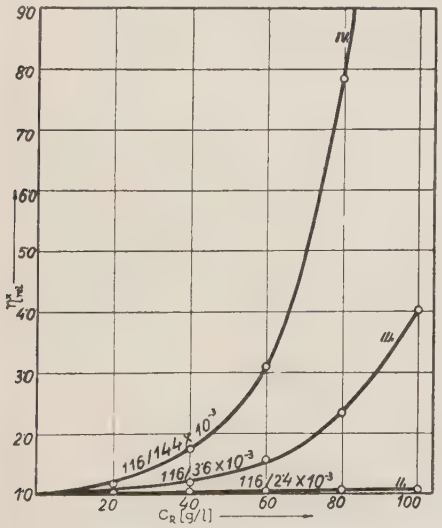

Abb. 7 Das Fließverhalten des Rotschlamms definiert als scheinbare relative Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration des Rotschlamms bei konstanter Konzentration der Aluminatlösung und Zusatz verschiedener Mengen Mehl. Symbol: $(\eta^*_{rel} - C_R)\, c_{L,\ \text{Mehl}}$. Ausgangsmaterial: Dalmatinischer Bauxit

läßt sich annäherungsweise die Konzentrationsabhängigkeit darstellen durch die Gleichung:

$$\beta = m \cdot C_R{}^x, \qquad (8)$$

wobei $m = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ und $x = 2{,}1$. Man findet also eine annähernd quadratische Konzentrationsabhängigkeit der Bingham-Fließgrenze. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß bei allen anderen Versuchen die Bingham-Fließgrenze in Abhängigkeit von der Rotschlammkonzentration [Symbol: $(\beta - C_R)c_L$] einen linearen, beziehungsweise stärker als linearen Verlauf zeigte, jedoch niemals eine quadratische Konzentrationsabhängigkeit gefunden wurde. Da sich aus diesen Resultaten keine wesentlichen Schlußfolgerungen ziehen lassen, so wurde auf die Darstellung verzichtet.

Diskussion der Ergebnisse

Rotschlamm in Aluminatlösung stellt im Vergleich zu den bisher rheologisch untersuchten Suspensionen ein äußerst kompliziertes System dar. Einmal bildet der disperse Körper chemisch keinen einheitlichen Stoff, sondern besteht aus einem Gemisch mehrerer Gele, die sich gegenseitig beeinflussen und seine Zustandseigenschaften verändern können. Ferner stellt die Aluminatlösung an sich ein spezielles Problem dar, sie besitzt so komplexe Eigenschaften, so daß die Aufklärung ihrer Natur auf recht beträchtliche Schwierigkeiten stößt. Als weiterer wichtiger Faktor ist der Umstand anzuführen, daß ein Teil der Messungen bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen durchgeführt wurde, wo man im Sinne von Ulich und Birr[36]) nicht einmal mehr von konzentrierten Lösungen sprechen kann, sondern Gemische des Lösungsmittels mit dem Elektrolyten vor sich hat. Die Grundlagenforschung würde mit Recht ein solches System, mit Rücksicht auf seinen komplexen Charakter, als Gegenstand einer Untersuchung ausschließen. Der Techniker hat jedoch oft mit solchen Stoffen zu tun und muß sich bemühen, wenigstens zu qualitativ haltbaren Vorstellungen zu kommen, um verschiedenartige Eigenschaften von praktischer Bedeutung zu kennzeichnen. Wie die vorliegenden Resultate zeigen, kann man aus Viskositätsmessungen, selbst bei einem so komplizierten System, besonders für die praktische Seite des Problems zu wertvollen Ergebnissen gelangen.

[36]) Ulich, H. und E. J. Birr, Z. angew. Chem. **41**, 443 (1928).

Die Viskositätskonzentrationskurve der reinen Aluminatlösung (vgl. dazu Abb. 3, Feld a) zeigt nur einen sehr kleinen Bereich linearer Abhängigkeit im Gebiet sehr niedriger Konzentrationen. Angefangen von den niedrigsten Konzentrationen, wo Coulombsche Abstoßungs- und Anziehungskräfte die Verhältnisse beherrschen, tritt bei allmählicher Erhöhung der Konzentration Ionenassoziation und Solvatation des Lösungsmittels mit dem Gelösten hinzu. Nach den bestehenden Anschauungen ergibt jedes solvatisierte Ion eine gewisse Störung der Strömung und somit eine Viskositätserhöhung. Die Viskositätserhöhung wird solange proportional der Ionenzahl ansteigen, als die einzelnen Störungsgebiete sich nicht gegenseitig beeinflussen, das heißt ihre kinetische Unabhängigkeit bewahren. Bei größerer Konzentration kommt es jedoch auch noch zu einer gegenseitigen Wechselwirkung von solvatisierten Komplexen, die eine stärker als lineare Abhängigkeit hervorrufen. Bei höherer Elektrolytkonzentration wird ferner infolge intermolekularer Solvatation der sogenannte „freie Wassergehalt" immer geringer, das heißt, es verschiebt sich das Verhältnis von Elektrolyt-Lösungsmittel stärker als linear nach der Seite des Elektrolyten, was beim Fließvorgang in der starken Konzentrationsabhängigkeit zum Ausdruck kommt. So findet man bei der Aluminatlösung besonders im Gebiet von 160 g Al_2O_3/1 aufwärts einen scharfen Knick in der Kurve, was für die Deutung der Ergebnisse an Rotschlamm in der Aluminatlösung ein wesentlicher Anhaltspunkt ist.

Das Bestehen komplizierter Wechselwirkungen zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel, sowie ihre Veränderlichkeit mit dessen Konzentration, läßt sich am klarsten aus der $(\eta^0_{rel} - C_L)c_R$-Darstellung (vgl. dazu insbesondere Abb. 2, Feld b) bzw. $(\eta^*_{rel} - C_L)c_R$ (vgl. dazu Abb. 3, Feld b) feststellen. Die Kurven durchlaufen zwei Minima, zwischen denen ein ausgeprägtes Maximum liegt. Der so gestaltete Kurvenverlauf zeigt zunächst ganz allgemein das Zusammenwirken mehrerer Kräfte, anziehenden und abstoßenden.

Beginnt man mit der Deutung der Ergebnisse bei den höchsten Al_2O_3-Konzentrationen[37]), so ist in diesem Gebiet als wichtigster Faktor der Umstand anzuführen, daß das Dispersionsmittel selbst eine hohe Viskosität besitzt. Jedes Rotschlammteilchen ist mit einer Flüssigkeitsschicht umgeben, es ist „solvatisiert". Der Begriff Solvatation ist jedoch im Sinne von Eirich und Mark[38]) nicht nur als eine monomolekulare Schicht zu verstehen (wahre Solvatation), sondern das Dispersionsmittel, welches bei diesen hohen Konzentrationen als assoziierter Solvatkomplex angesehen werden kann, bildet mit dem Schlamm eine Art „zusammenhängende Struktur". Beide Komponenten, der Schlamm und das Dispersionsmittel, beteiligen sich gewissermaßen als verschiedenartige aber „gleichberechtigte Strukturelemente" am Gesamtsystem. Die Dicke einer solchen Solvatschicht wächst mit der Zähigkeit des Dispersionsmittels, und ein solches solvatisiertes System leistet beim Fließvorgang, bei dem eine Arbeit beim Aneinandergleiten der Teilchen aufgewendet werden muß, merklichen Widerstand. Die Kräfte, welche zur Aggregierung führen, kommen in diesem Bereich nicht zur Geltung. Das Ansteigen von η^0_{rel} bzw. η^*_{rel} rechts vom ersten Minimum ist somit in der Hauptsache eine Folge des starken Ansteigens der Viskosität des Dispersionsmittels, welches um die Teilchen infolge Immobilisierung eine sozusagen „schwer bewegliche Gleitschicht" schafft.

Die Tatsache, daß in sehr konzentrierten Aluminatlösungen der Rotschlamm nicht wesentlich aggregierbar ist, kann vielleicht am einfachsten auf folgende Weise erklärt werden: Nimmt man als Ursache der Aggregierung van der Waalssche Anziehung an, die ja bekanntlich mit der Entfernung sehr rasch abnimmt, so ist für den Aggregierungsvorgang eine gewisse Wärmebewegung der Teilchen notwendig. Einer solchen Wärmebewegung wirkt aber die starke Solvatation der Teilchen entgegen. Ohne Zweifel müßten hier auch die durch die Anwesenheit eines starken Elektrolyten bedingten elektrostatischen Kräfte berücksichtigt werden. Im Hinblick auf die hohen Konzentrationen ist es wohl gerechtfertigt, sich da jedoch einer gewissen Vorsicht zu bedienen.

Mit steigender Verdünnung des Elektrolyten nimmt die Viskosität des Dispersionsmittels bedeutend ab, und im Gebiet des ausgeprägten Maximums ist die Konzentra-

[37]) Wir gehen daher bei der Deutung der Ergebnisse im $(\eta^0_{rel} - C_L)c_R$- bzw. $(\eta^*_{rel} - C_L)c_R$-Diagramm von rechts nach links!

[38]) Eirich, F. u. H. Mark, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 1 (1936).

tionsabhängigkeit wesentlich geringer. Dementsprechend ist auch, im Vergleich mit höheren Al_2O_3-Konzentrationen, das gesamte System als weniger solvatisiert zu betrachten. Dadurch erhöht sich die Möglichkeit der einzelnen Teilchen zu Zusammenstößen, und in einem solchen Zustand sind die Bedingungen für eine Aggregierung wesentlich günstiger[39]), was sich im Diagramm in einem Ansteigen von η^0_{rel} bzw. η^*_{rel} ausdrückt.

Die Existenz des ausgeprägten Maximums läßt sich wohl auf folgende Weise verstehen: Als Vorstufe der Aggregierung tritt eine Art „Schwarmbildung" auf. Es treten mehrere Teilchen zu losen Aggregaten zusammen, wobei jedoch innerhalb der Aggregate größere Mengen Flüssigkeit immobilisiert werden und sich in diesen Bereichen als kinetische Einheiten betätigen[40]). Es würde hier ein Analogiefall zu der intermizellaren Solvatation nach Eirich und Mark vorliegen.

Bei noch weiterer Abnahme der Konzentration des Dispersionsmittels überwiegt die Aggregierungstendenz so sehr, daß die Teilchen vollkommen selbständige Einheiten bilden (2. Minimum). Der Schlamm weist in diesem Zustand die Eigenschaften eines Suspensoid-Gels auf.

Das Maximum läßt sich somit als „Zwischenstufe" von zwei verschiedenen Zuständen des Schlamms in der Aluminatlösung auffassen. Diese Zwischenstufe vereinigt in sich sowohl die Eigenschaften der Zustände rechts und links vom Maximum und beruht auf Wechselwirkungen zwischen den Teilchen einerseits und den Teilchen und dem Dispersionsmittel andererseits. Der Anstieg von η^0_{rel} bzw. η^*_{rel} links vom zweiten Minimum erklärt sich damit, daß mit fortschreitender Aggregation Teilchen größerer Anisometrie entstehen, welche wiederum beträchtliche Mengen Dispersionsmittel immobilisieren. (Intramizellare Solvatation nach Eirich und Mark). Dieser Anstieg ist um so ausgeprägter, je größer die Schlammkonzentration.

Vergleicht man die Ergebnisse von herzegovinischem (vgl. Abb. 2, Feld b, sowie Abbild. 3, Feld b) und bosnischem Bauxit (vgl. Abb. 4, Feld a und c) miteinander, so fällt auf, daß bei dem Rotschlamm des letzteren Maximum und Minimum nicht sehr ausgeprägt sind. Vielleicht sind diese Unterschiede durch die Struktur beider Bauxite bestimmt, wobei bei Verwendung von herzegovinischem Bauxit stärker lyophile Rotschlammteilchen entstehen[41]). Diese Vermutung müßte allerdings erst durch weitere Messungen an anderen Bauxitsorten geprüft werden.

Aus den Abb. 1 und 5 folgt, daß bei Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit B, im Vergleich zu A, ein Rotschlammpräparat mit stärker lyophilen Eigenschaften erhalten wird. Als Ursuche ist die bereits früher erwähnte, gegenüber Zustand A erhöhte Adsorption des Na-Al-Silikats in kolloiden Dimensionen anzusehen, welche den Aggregierungsvorgang erschwert. Für die technische Praxis folgt daher die wichtige Erkenntnis, daß bei der Verarbeitung eines Bauxits solche Aufschlußbedingungen gewählt werden müssen, daß ein Rotschlamm mit einem Minimum an lyophilen Eigenschaften resultiert. Ein solcher Zustand besitzt auch gleichzeitig gegenüber den anderen Zuständen die niedrigste scheinbare relative Viskosität. Obwohl für die Erzielung solcher Eigenschaften gewisse Prinzipien, welche sich aus dem Reaktionsmechanismus ableiten lassen, allgemeine Bedeutung haben, sind doch die optimalen Arbeitsbedingungen auf Grund der Unterschiede in der Struktur und Sekundärstruktur des Bauxits von Sorte zu Sorte verschieden.

Die Versuche über die Viskositätsmessungen an Rotschlamm mit verschiedenen Mehlzusätzen (Abb. 6 u. 7) führen zu folgendem Ergebnis: Bis zum Gebiet des Optimums in der Wirksamkeit als Beschleuniger der Aggregation wird im Vergleich zu den Proben ohne Mehlzusatz, selbst bei höheren Schlammkonzentrationen, keine merkliche Viskositätserhöhung beobachtet (Kurve II). Die ersten Anteile des Mehls werden vom Rotschlamm quantitativ adsorbiert. Es entstehen irreversibel koagulierbare Aggregate, deren Anwesenheit sich in einer erhöhten Aggregationsbereitschaft des Rotschlamms auswirkt. Bei weiterer Mehlzugabe kommt es zur Absättigung der Oberflächen, es bil-

[39]) Daß im Gebiet links vom ersten Minimum bereits in merklichem Maße Aggregierungskräfte auftreten, folgt mit logischer Notwendigkeit aus der Existenz des Minimums selbst. Würde nämlich nur die Solvatation abnehmen, so müßte η^0_{rel} bzw. η^*_{rel} weiter abfallen.

[40]) Beim Fließvorgang wird zur Zerstörung solcher Schwärme eine beträchtliche Arbeit aufgewendet, wodurch das Ansteigen von η^0_{rel} bzw. η^*_{rel} verständlich wird.

[41]) Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Prof. Dr. M. Karšulin, Zagreb, enthält bosnischer Bauxit die Gesamtmenge des Eisens als Hämatit, herzegovinischer Bauxit dagegen als Gemenge von Limonit und Hämatit.

det sich um jedes Teilchen eine Adsorptionsschicht aus, die sich, besonders bei höheren Konzentrationen des Schlamms, in der Ausbildung von Haftpunkten, durch engere Berührung von Rotschlamm-Mehl-Adsorptionsschichten, ausdrückt. Daher ist im Gebiet höherer Schlammkonzentration ein beträchtliches Ansteigen von η^0_{rel} und η^*_{rel} zu beobachten (Kurve III). Die Einzelaggregate bilden jedoch in diesem Zustande noch immer mehr oder weniger selbständige Einheiten.

Für das Gebiet der Gelatinierung (Kurve IV) ist charakteristisch, daß sich dieser Zustand nur bei höheren Schlammkonzentrationen verwirklichen läßt. Es ist also nicht allein ein Überschuß an Mehl bzw. Stärke notwendig, sondern die Teilchen müssen auch genügend nahe beieinander sein (höheres C_R), damit das Mehl, welches, da die Teilchenoberflächen damit abgesättigt sind, sich im Dispersionsmittel befindet, eine Verbindung herstellen kann. Bei genügend kleinem Abstand kommt es dann zur Ausbildung von „Stärkebrücken", und das gesamte disperse System bildet ein zusammenhängendes Gelgerüst, dessen Festigkeit sich in dem bedeutenden Anstieg von η^0_{rel} bzw. η^*_{rel} manifestiert. Im Sinne der Überlegungen Manegolds[42]) über die Aufbaumöglichkeiten der Gele vom Standpunkt der Raumerfüllung kommt man in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen zum Schluß, daß der Rotschlamm in der Aluminatlösung ein typisches Korpuskularsystem vorstellt.

[42]) Manegold, E., Kolloid-Z. **96**, 191 (1941).

Zusammenfassung

1. Es wurden Viskositätsmessungen an dem dispersen System Rotschlamm in Aluminatlösung, unter Anlehnung an die praktischen Verhältnisse beim Bayerverfahren, mit einem Überlauf-Kapillarviskosimeter nach Ostwald und Auerbach durchgeführt.

2. Die Ergebnisse lassen sich nach dem Binghamschen Reibungsgesetz darstellen. Zur Darstellung wird die Bingham-Fließgrenze, die relative Steifheit und die scheinbare relative Viskosität gewählt. In der letzteren Größe kommt sowohl die Steifheit, als auch die Bingham-Fließgrenze zum Ausdruck. Es wird gezeigt, daß es in manchen Fällen vorteilhaft ist, die scheinbare relative Viskosität zur Darstellung zu wählen.

3. Das verschiedenartige Verhalten des Rotschlamms in verdünnten und konzentrierten Aluminatlösungen kann aus den Resultaten der Viskositätsmessungen gut gedeutet werden. Der Kurvenverlauf wird diskutiert.

4. Durch die Adsorption von Na-Al-Silikat in kolloiden Dimensionen am Rotschlammgel wird der lyophile Charakter des Schlamms erhöht, was sich auch in einer Erhöhung der scheinbaren relativen Viskosität ausdrückt. Die Bedeutung solcher Zustandseigenschaften für die technische Praxis ist behandelt.

5. Durch viskosimetrische Messungen lassen sich ferner die strukturellen Veränderungen, die das disperse System Rotschlamm in Aluminatlösung durch verschiedene Mengen Mehlzugabe erfährt, erfassen und deuten.

Patentbericht

Zentrifugieren

Von B. Waeser (Elmshorn bei Hamburg) (Eingegangen am 15. Mai 1951)

I. Technische Neukonstruktionen

Wenn auch naturgemäß der Kreis wirklich aufsehenerregender Neuerungen sehr eingeschränkt ist, so beweist bereits die flüchtige Durchsicht einschlägiger Berichte (Chem.-Ztg. **74**, 592, 1950; Chem.-Ing.-Technik **21**, 411, 1949; 22, 520, 1950) doch, daß es eine ganze Reihe von Fortschritten gibt, die den Leserkreis dieser Zeitschrift besonders interessieren dürften. Die neueste Patenttätigkeit ist vergleichsweise klein, dagegen dehnt sich das Anwendungsgebiet der Zentrifugen mehr und mehr aus, so daß der Referent hierin eigentlich das Schwergewicht der Entwicklung sehen möchte [vgl. Waeser, Chem.-Techn. Arbeitsgänge und Apparaturen, 3. Aufl., 98—101 (Berlin 1950/51)]. Als einige Beispiele seien die Fliehkraftentstaubung, die Durchführung chemischer bzw. besonders katalytischer Prozesse in Zentrifugen, der Einsatz von Zentrifugen als Konstruktionselemente (Wärmeaustauscher, Dünnschichtdestillation usw.), die zur Isotopen-Trennung dienenden Gaszentrifugen, das Zentrifugieren beim Spinnverfahren, die Schaumscheider und die Extraktionsschleudern genannt.

Die Gaszentrifugen zur Isotopen-Anreicherung haben sich nach Groth (Angew. Chem. **61**, 34, 326; 1949) aus dem Clusius-Dickelschen Trennrohr bzw. aus Ultrazentrifugen (Prinzip Beam: Bondurkörper von 700 mm Länge bei 150 mm Außendurchmesser, Asynchronmotor 120000 Umdrehungen pro Minute) entwickelt. Der Trenneffekt der Einkammerzentrifuge kann durch Einsatz von Mehrkammerzentrifugen verstärkt und durch Mitverwendung von Wasserstoff als Hilfsgas weiter begünstigt werden, wie in ausführlichen Arbeiten von Beyerle, Groth, Harteck, Jensen, Beggerow, Faltings, Suhr und Nann, (Chem.-Ing.-Technik **21**, 331, 1949; Beiheft 59 zu Angew. Chem./Chem.-Ing.-Technik)

gezeigt wird. — Den Schaum, der im Verlaufe vieler Prozesse, besonders aber beim Verdampfen, Destillieren und Vergären von Maischen oft sehr störend auftreten kann, suchte man bisher außer durch Zusatz chemischer Mittel zur Beeinflussung der Oberflächenspannung (z. B. Gärfett) durch Niederblasen, Prallbleche, Stoßschneider oder dgl. zu zerstören. Nach Jantzen-Schmalfuß bedient sich die Firma Gebr. Böhling, Hamburg, eines Kreisel-Schaumscheiders, der z. B. bei Verdampfern in den Weg der Dämpfe, d. h. also zwischen Blase und Kühler eingeschaltet wird. Er besteht aus einem geschlossenen Gehäuse, in dem ein Kreisel schnell umläuft, den die Dämpfe zwangsläufig passieren müssen. Sie sind dabei großen Fliehkräften ausgesetzt, die den Schaum zerschlagen und ihn in Flüssigkeit neben Dampf trennen. Erstere fließt in den Verdampfer zurück und letzterer strömt durch den Abzugsstutzen den Kühlern oder Vorlagen zu. — Auf dem Gebiet der Extraktion hat die Zusammenarbeit der Etablissements Lambiotte Frères, Prémery/Nièvre (Ing. C. Coutor), der Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt/Main, und der Westfalia Separator A. G., Oelde/Westf., zur Konstruktion des Luwesta-Solvent-Extraktors geführt. Mehrere (3) Extraktionsstufen sind in einer rotierenden Trommel in der Weise vereinigt, daß zunächst in jeder Stufe innige Mischung der beiden zu behandelnden Flüssigkeiten durch eine Düse erfolgt. Die Zentrifugalkräfte trennen dann schlagartig, indem sich außen ein rotierender Ring schwererer und innen ein solcher leichterer Flüssigkeit bildet. Beide Flüssigkeitsringe werden nun durch Greifer abgeschält und schließlich der Mischdüse der nächsten Extraktionsstufe zugeführt. Die Leistung der Großapparatur beträgt bis zu 4500 Liter Flüssigkeitsgemisch pro Stunde bei einem Trommelfüllvolumen von etwa 65 Litern und etwa 18 Liter Fassungsvermögen im Gesamtschlammraum. Durch Einleiten von inertem Gas in die zulaufende schwere Flüssigkeit kann die Luft aus dem Trommelinnern verdrängt werden. Kleinste Laborextraktoren mit direkt gekuppeltem Drehstrommotor von 0,8 kW Leistung haben z. B. rund 1,5 Liter Trommelinhalt bei 9000 Umdrehungen pro Minute. Außer zur Durchführung chemischer Reaktionen mit geringster Kontaktzeit (Neutralisierung, Veresterung, Verseifung usw.) dienen Luwesta-Solvent-Extraktoren u. a. zur Gewinnung von Essigsäure bei der Azetylzellulosefabrikation, von Phenol aus Abwässern (Phenosolvan-Verfahren) bzw. Teerölen (Metasolvan-Verfahren), von Antibiotika wie Penicillin aus Gärflüssigkeiten oder von Hormonen, Vitaminen, Alkaloiden, Aminosäuren usw., sowie zur Entsalzung bzw. zur Raffination von Erdöl mit flüssigem Schwefeldioxyd, zur Waschung von Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäure, Natronlauge usw. oder zur Naphtensäureherstellung.

Namentlich in der ausländischen Literatur finden sich Einzelbeiträge über Berechnung und Theorie der Zentrifugen [vgl. Henglein, Grundriß der Chemischen Technik, 4./5. Auflage, S. 58 bis 60, (Weinheim 1949)], ohne daß jedoch darin wesentliche Gesichtspunkte neu aufgezeigt werden. Die in Schleudern auftretenden Zentrifugalkräfte sind sehr beträchtlich und entsprechen je nach den Umdrehungsgeschwindigkeiten Drucken von 15—70 atü.

Für die Schälschleudern der Siebtechnik G. m. b. H., Mülheim/Ruhr, ist infolge Schwerpunktlagerung rascheres Füllen und besseres Absetzen kennzeichnend. Ihre Siebschleuder Konturbex mit Waschzone arbeitet kontinuierlich, wobei das schneckenartige Schälmesser die Verarbeitung von kristallinen und faserigen Produkten gestattet (also z. B. Natriumsulfit, Glaubersalz, Ammonsulfat, Thiosulfat, Zinkvitriol, Milchzucker, bzw. Strohzellstoff, Nitrozellulose oder dgl.). Die Siebschleuder Contessor der Trenntechnik G. m. b. H., Duisburg-Meiderich, wird auch mit Einbaumotor geliefert und ermöglicht durch elektrolytisch hergestellte Siebe besonders glatte Feststoffabnahme. Wenn die Firma Gebr. Heine, Viersen/Rhld., einem ihrer Prospektblätter den Satz voranstellt: „Das Problem des Zentrifugierens hat noch immer nicht alle jene Kreise erfaßt, die mit Vorteil an Stelle der Filterpresse, des Absetzbeckens, der Nutsche, des Filtersiebes oder des Schwemmapparates Zentrifugen verwenden können", so ist dem vom Standpunkt des bestätigenden neutralen Beurteilers nur noch hinzuzufügen, daß sich in Sonderfällen und bei Vorstudien Heine-Labor-Zentrifugen mit auswechselbaren Trommeln (200, 250, 300 mm Durchmesser, 3000U/min) als besonders wertvoll erweisen. Die De Laval-Zentrifugen der Bergedorfer Eisenwerk A. G., Hamburg-Bergedorf, sind mit Standard-, Konzentrator-, Ringkammer- oder Düsen-Trommeln ausgerüstet. Unter den sehr vielen Verwendungsgebieten seien nur die Industriezweige der Mineralöle (Säure- oder Laugebehandlung, Bleicherdeschleuderung, Extraktion, Entparaffinierung, Entsalzung, Entwässerung), der Schmier-, Treib-, Schneid- bzw. Isolieröle und Teere (Entwässerung), der Blutsera, Vitamine, Hefen, Firnisse/Lacke, Waschmittel, Fette/Öle, Fruchtsäfte, Moste und Biere genannt (Stundenleistungen zwischen 20 und 20000 Liter). Auch Alfa-Laval-Homogenisatoren sind in Baugrößen von 200—3850 Liter pro Stunde bei 3—55 PS Kraftaufwand hochleistungsfähig. Die Trommel des Ölseparators der Westfalia Separator A. G., Oelde/Westf. ist bestimmt zur Ausscheidung von Feststoffen, Schmutz usw. sowie zur gleichzeitigen Trennung von Öl und Wasser oder anderen Flüssigkeiten, wobei die Umstellung von der einen auf die andere Funktion durch wenige Handgriffe erfolgt. Die durchschnittlichen Stundenleistungen betragen z. B. für Reinigung und Entwässerung von Ölen mit 8—10% Wassergehalt bei Dieseltreiböl 90—10000, bei Turbinenöl 60—9000 und bei Dieselschmieröl 20—9000 Liter. Klärseparatoren für Fruchtsäfte bzw. Weine erreichen ungefähr 3000 bzw. 5000 Liter Stundenleistungen, bei solchen für heiße Ölklarlacke rechnet man mit Stundenleistungen zwischen 250 und 5000 kg, für dickflüssige Nitrolacke dagegen mit 15—250 kg, für Asphaltlacke mit 200—2500 kg und für pigmentierte Lacke (2-Kammertrommeln) mit 75—1500 kg.

Die Escher Wyss Maschinenfabrik G. m. b. H., Ravensburg, empfiehlt ihre Schälzentrifugen (Großraumschleudern), die bei vollen Drehzahlen gefüllt und entleert werden. Die Trommelinhalte liegen zwischen 8 und 1750 Litern. Wenn besonders große Leistungen verlangt werden, können zwei Trommeln in einem Gehäuse zu einer Doppelschleuder vereinigt werden. Die Schubschleudern arbeiten bei konstanten Drehzahlen völlig kontinuierlich (Stundenleistung einer solchen Salzschleuder in einer Salinenanlage z. B. 10 Stundentonnen). Die Feststoffe werden über den mittels Servo-Motor angetriebenen

Schubboden durch die Trommel hindurchgeschoben. Waschen unter getrennter Abführung von Mutterlauge und Waschflüssigkeit ist möglich. Die seit 25 Jahren Zentrifugen bauende Krauss-Maffai A. G., München-Allach, ist außer durch die üblichen Konstruktionen durch ihre vollautomatischen, ölgesteuerten Hochleistungsschälzentrifugen (z. B. 2500 mm-Doppelschälzentrifuge vom Jahre 1929) und ihre Schubzentrifugen (500 bis 20000 kg/h) bekannt geworden (Chem.-Ing.-Techn. **22**, 440, 1950). Mit einem Hinweis auf die Fabrikate der Ellerwerke Otto Ellerbrock, Hamburg 33, der Firma Emil Mühlmann, Viersen sowie der Carl Padberg G. m. b. H., Lahr/Baden, mag dieser technische Überblick abgeschlossen sein.

Die Laborzentrifugen von A. Hettich, Tuttlingen/Württ., mit 3000 bzw. 4500 U/min, und die Kleinzentrifugen (stufenlos zwischen 0 und 2800 U/min regelbar) von Arthur Pfeiffer, Wetzlar, sind bekannt. Die Bergmann & Altmann K. G., Berlin-Hamburg, fertigt Zentrifugen mit Kunstharzeinsätzen (besonders für die Virusforschung) bis 15000 U/min und Mikrozentrifugen bis 10000 U/min an. Der bewährten Ultrazentrifuge (50000 U/min) der Phywe A. G., Göttingen, ist die Winkelzentrifuge Pirouette der gleichen Firma für bis zu 15000 U/min mit luftgekühltem Wechselstrommotor gefolgt (Phywe-Nachrichten, Ausgabe D, **14**, H. 1/2, 9, 1951). Der Rotor liegt über dem Antriebsmotor und ist mit der Motorwelle flexibel verbunden. Dadurch ist eine elastische Seitenverschiebung möglich, und der als Kreisel umlaufende Rotor kann sich zwanglos auf eine freie Drehachse einstellen. Zunächst sind 2 Rotoren mit Einsatzbechern verschiedenen Fassungsvermögens vorgesehen (Rotor I mit 6 Bechern für 300 und Rotor II mit 20 Bechern für 250 cm^3). Ihr Werkstoff ist das auch in der Phywe-Ultrazentrifuge bewährte, chemisch weitgehend resistente Igamid. Bei einer Raumtemperatur von 20 Grad und einer Kühlwassertemperatur von 8,5 Grad übersteigt die Rotortemperatur auch bei langen Betriebszeiten 24 Grad nicht. Zur Ausrüstung gehören Schaltuhr, automatisch-elektrische und Hand-Bremsung, Glühlampenkontrolle der Motorbelastung sowie Drehzahlanzeige durch ein elektrisches Tachometer (Fehlergrenze $\pm$ 1,5%).

II. Deutsche Apparaturpatente

Aus den sehr zahlreichen Patenten der Klasse 82 b sind unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Untergruppen 1 (unterbrochener Betrieb), 2 (ununterbrochener Betrieb), 3/01 (Siebtrommeln), 3/10 (sieblose Trommeln), 4 (Unten-Entleerung), 5 (Oben-Entleerung) und 7 (Filterschleudermaschinen) 271 DRP ausgewählt worden, um damit die Entwicklung zu kennzeichnen.

DRP 5779/1878 bezieht sich auf Siebböden und Dampfdeckel von Zuckerzentrifugen, über die DRP 41328/1887 weitere Einzelheiten bringt. Die Schleudern gemäß DRP 7389/1878 sind mit schwimmenden Einsatzgefäßen ausgerüstet und diejenigen nach DRP 18712/1881 besonders für Abscheidung von Blockstärke bestimmt. Durchlässige Verteilungsspiralen sind nach DRP 24293/1883 von Vorteil. Die DRP 30381, 30731, 32450 und 35929, sämtlich von 1884, beziehen sich auf Anordnung mehrerer Mäntel, auf innere Siebmantelflächen, auf Füllwagengestelle bzw. auf Füllapparate. Mit Zwischenmänteln arbeitet das DRP 36820/1884, während das DRP 38975/1884 einer Anwärmung der Füllmasse das Wort redet. Absetzzentrifugen, wie sie das DRP 104170/1898 beschreibt, zeichnen sich durch starke Lagerkörperzapfen aus. Das DRP 108494/1899 stellt die Untenentleerung der Lauftrommel unter Schutz. Für das DRP 275387/1913 ist kennzeichnend, daß die Schleudermasse in poröse Schläuche gefüllt wird, die ihrerseits zentrifugiert werden. Im DRP 382352/1921 ist eine Becherlagerung beschrieben. Das DRP 434262/1924 schleudert Zuckermassen ab, die in feststehende Formen eingefüllt sind. Das DRP 470724/1924 hat eine Entschäumungsvorrichtung konstruiert. Auf verschiedene Formen von Einsatzbechern beziehen sich das DRP 529784/1927, das DRP 557084/1929 und das DRP 572605/1930. Im DRP 666273/1936 wird ein Verfahren zum Ausschleudern von Würfelzucker beansprucht, während sich das DRP 739480/1940 auf Trennschleudern mit schwenkbaren Gefäßen erstreckt.

In den DRP 95/1877 und 5721/1877 bzw. 8296/1879 finden sich Einzelheiten über Abschleudern von Zucker. Eigenartige segmentförmige Füllmassekörper bilden den Inhalt des DRP 10887/1880. Eine Deckvorrichtung wird durch das DRP 16363/1879 unter Schutz gestellt. Recht zahlreiche Patente haben Verfahren zum Abschleudern von Zuckerkristallen oder Zuckerformmassen zum Gegenstand, indem sie damit einen wesentlichen Teil der Entwicklungsgeschichte der Zentrifugen überhaupt widerspiegeln (z. B. DRP 16957/1880, 18079/1878, 20238, 25874, 34033, sämtlich von 1882, 34930/1885, 35457/1878 und 38737/1886). Das DRP 44660/1888 erstreckt sich auf abnehmbare Lauftrommeln, das DRP 44747/1888 auf Horizontalachsen und das DRP 60410/1890 auf Formrahmen. Im DRP 142275/1901 werden abnehmbare Formkästen und im DRP 170895/1904 doppelte Siebmäntel in Vorschlag gebracht. Gemäß DRP 199397/1907 empfehlen sich Ringformen bzw. gemäß DRP 258546/1912 sich erweiternde Unterabteilungen.

Die ersten drei Patente der Gruppe 82 b 2 beziehen sich auf horizontale Trennschleudern für Entrahmung (DRP 9241, 11592, beide von 1879, und 14370/1880). Die kontinuierliche Zentrifuge des DRP 29374/1884 ist mit einem rotierenden Konus ausgerüstet. Das Verfahren des DRP 31856/1884 ist insofern interessant, als es das Trocknen von gewaschenem oder naßgewordenem Gut in Zentrifugen durch Dampfeinleitung bewirken will. Nach DRP 34094/1885 arbeitet man mit 2 Kammern und stetig zufließender Flüssigkeit. Im DRP 38315/1886 werden Einzelheiten einer Handschleuder angegeben und im DRP 54062/1889 besondere Verschlußkapseln für Schleudermaschinen beschrieben. Die DRP 56415 und 58963, beide von 1890, betreffen Ringanordnungen, Achsenausgestaltung und Regelschrauben. Vom DRP 73313/1893 wird die Ausrüstung von Horizontalschleudern mit Innenbürsten und vom DRP 75971/1893 die Ausrüstung von Vollwandschleudern mit Trennscheiben für Innenpressung beansprucht. Konische Trommeln bilden den Inhalt des DRP 111357/1899 und des DRP 125363/1900. Mit Innenwalzen arbeitet man nach DRP 123557/1900, während für das DRP 177052/1905 kennzeichnend ist, daß der Innenraum durch eine um die Horizontalachse schnell rotierende Scheibe in zwei Kammern eingeteilt wird. Das DRP 221738/1908 bezieht sich auf Schraubenfedertrommeln, das DRP 244400/

1909 auf achsial verschiebbare Hilfstrommeln und das DRP 401360/1920 auf besondere Tellereinsätze. Bei waagerechten Schleudern nach DRP 553141/1927 erfolgt die Zu- und Ableitung durch die Hohlwelle. Die zu einer Einheit vereinigten zwei waagerechten Trommeln des DRP 618954/1930 lassen sich von entgegengesetzten Richtungen aus füllen. Für die Vollmantelschleudern gemäß DRP 661668/1936 sind paarweise einander zugekehrte Walzen und für die gemäß DRP 723408/1940 Innenschnecken kennzeichnend.

Das DRP 29606/1884 beschreibt kontinuierliche Schleudern mit konzentrischen, linsenförmigen Innenräumen, während das DRP 50333/1889 Innendeckelteile von solchen unter Schutz stellt. Die DRP 60934, 63795 und 66822, sämtlich von 1891, beziehen sich auf Schälmesser- und Trommelanordnungen. Im DRP 69464/1892 werden innere Verteilungsröhren und im DRP 72242/1893 besondere Einrichtungen beansprucht, die schnelle Reinigung von Putzwolle ermöglichen. Senkrechte Ausflußschlitze bilden den Inhalt des DRP 72383/1893 und Innenabteilungen mit Filterflächen den des DRP 74286 vom gleichen Jahr. Gemäß DRP 75763/1892 werden kegelförmige Platten zu einer Trommel vereinigt. Der Erfinder des DRP 100787/1897 hält Paraboloid-Trommeln für besonders empfehlenswert. Nach DRP 108874/1897 soll der Siebmantel zweiteilig sein. Für das DRP 117919/1900 ist kennzeichnend, daß die Flüssigkeit selbst ein Widerlager für die festen Teile bildet. Das DRP 120597/1900 rüstet die Flüssigkeitsumlaufräume mit Schnekken aus und das DRP 125397 vom gleichen Jahr bringt zwei Siebmäntel in Vorschlag. Besondere Prallringe verwendet das DRP 129377/1901. Radialkammern werden vom DRP 153081, durch die Drehachse schneidende Scheidewände vom DRP 158809 und ähnliche Anordnungen von kegelförmiger Gestalt vom DRP 159570, sämtlich von 1903, beansprucht. In den DRP 239169, 244823/1910 findet sich die Konstruktion einer Labyrinthdichtung. Das DRP 249981/1911 will mehrere, untereinander liegende, gemeinsam gedrehte Siebtrommeln verwenden, die einen nach unten zunehmenden Durchmesser aufweisen. Eine nach DRP 261023/1911 gebaute Schleuder ermöglicht die Trennung nach der Korngröße. Zickzack-Kegelsiebreihen gestatten das Schleudergut von der Mitte nach dem Umfang zu führen (DRP 281648/1913). Das DRP 288761/1913 bewirkt die Trommelabdeckung durch einen Kegelverschluß. Das DRP 292283/1914 verwendet angelenkte gebogene Preßplatten, während das DRP 298344/1915 die Schleudertrommel gegen den drehbaren Teil des Gehäuses drücken will und das DRP 309613/1916 verschieden schnell umlaufende Schleuderflächen benutzt. Für den Inhalt der DRP 329590, 335002/1920 und 384835/1923 sind eingezogene Trommelsiebwandungen kennzeichnend. Das DRP 342559/1913 bezieht sich auf Seihschleudern mit kegelstumpfförmigen Trommelmänteln. Das Zusetzen der Löcher in Siebtrommeln soll gemäß DRP 472586/1926 durch Stifte mit schwingender Längsbewegung verhindert werden. Vom DRP 505249/1928 werden zwei Siebtrommeln vorgesehen, von denen die innere sich nach unten, die äußere dagegen nach oben erweitert. Die DRP 582146, 584441/1930 erstrecken sich auf ein kombiniertes Trommelsystem. Im DRP 593290/1929 werden Schleudermaschinen beansprucht, deren Siebtrommel sich unten kugelförmig erweitert. Ringsiebflächen, die einen Entwässerungsraum bilden, sind für die Konstruktion nach DRP 599417 und 600672, beide von 1930, kennzeichnend.

Das DRP 3795/1877 bezieht sich auf eine besondere Trommelbodengestaltung bei Milchschleudern, während die DRP 9315, 10266/1878 Ringe in Absetzzentrifugen verwenden (vgl. auch DRP 20802/1882). Glockenförmige Umdrehungskörper sind für das DRP 65260/1891 und Schlitzscheidewände für das DRP 69745/1892 charakteristisch. Nach DRP 70854, 75412/1892 empfehlen sich Schrauben- oder Kreiskanäle für die zu trennenden Flüssigkeiten, deren Lauf gemäß DRP 75673/1893 und DRP 82008/1894 durch Regelvorrichtungen überwacht wird. Die Schmutzwasserschleuder nach DRP 83296/1894 zeichnet sich durch konzentrische Scheidewände aus. Die Beschreibung im DRP 91176/1895 ist insofern besonders interessant, als sich darin der Vorschlag findet, die Zentrifugentrommel als Dynamoanker auszubilden, um die elektrische Energie selbst zu erzeugen. Das DRP 92000/1896 bezieht sich auf messerartige Scheibenringe und das DRP 108447/1899 auf die Art der Wasch-Stromführung. Die Milchschleudern nach DRP 109718/1897, 111848/1899 und 117071 vom gleichen Jahr arbeiten mit zwei Einsätzen, mit Stufenmänteln oder mit gläsernen Trommeln. Das DRP 122189/1900 will solchen Schleudern spiralige Außenwände und innen Becherform geben. Das Trichterrohr nach DRP 126793/1899 hat gleich dem Zentrifugenkörper die Gestalt abgestumpfter Kegel. Das DRP 129569/1900 erstreckt sich auf konzentrische Trommeln, das DRP 134527/1901 auf konische Einläufe und das DRP 137583/1902 auf Schaufelräder im unteren Teil. Die Klärzentrifugen nach DRP 149434/1903 weisen äußere Schlammsammler auf. Konische Trommeln und konzentrisch liegende Mäntel sind für die Konstruktion des DRP 173772/1904 kennzeichnend. Ölreinigungstrommeln enthalten gemäß DRP 202179/1906 besondere Fangteller. Das DRP 226427/1908 will dadurch einen stetigen Lauf der Schleuderflüssigkeit bei Vorhandensein von Stoffen verschiedener Feinheitsgrade ermöglichen, daß es mit vollen Zylinderwandungen arbeitet. Die DRP 229886/1909 und 236312/1910 erstrecken sich beide auf Milchschleudern mit Radialflügeln bzw. Mittelrohren im Trennboden. Gleichachsig ineinander stehende Trommeln zeichnen die Konstruktion gemäß DRP 245213/1910 aus. Gemäß DRP 286397/1913 und 286398/1914 empfehlen sich vollwandige Kegelmäntel und Kammerunterteilungen. Der Ringraum um die Schleudertrommel bildet nach DRP 302876/1916 mit ihr ein Ganzes. Schraubenschneckenkanäle werden nach DRP 325512/1918 vorgesehen. Die praktische Arbeit wird nach Vorschriften im DRP 393993/1920 durch Hilfsflüssigkeiten und nach solchen im DRP 396092/1922 durch Schraubenleitbleche erleichtert. Das DRP 402055/1922 betrifft die Verwendung von Trägerflüssigkeiten, während sich das DRP 402902/1923 auf mehrteilige Trommeln bezieht. Verteilerkammern werden von den DRP 417862/1924 und 439711/1925 in Vorschlag gebracht. Ringraummäntel empfehlen sich nach DRP 422059/1924 und Gehäuse-Doppel-Trommeln nach DRP 425796 vom gleichen Jahr. Getrennte Trommelteile sollen gemäß DRP 431303/1923 durch Reibungsschluß zusammengehalten werden. Für die Zu- und Abführung in stehenden Flüssigkeitsschleudern sieht das DRP 470723/1925 Axialrohre vor. Bei

Schleudertrommeln mit Untenauslauf ist es zweckmäßig, den mittleren Trommelboden so auszugestalten, daß er hochgezogen werden kann (DRP 473705/1927). Geschlossene Schleudertrommeln benutzt das DRP 476731/1925, Radialkammern dagegen das DRP 485178/1926. Die DRP. 490070/1928 und 490071/1929 beschreiben die Luftführung und Kegeltellereinsätze. Bei zweiteiligen Trommeln genügen starke Federkräfte, um sie gemäß DRP 492559/1926 zusammenzuhalten. Vorschlammkammern und Ringwände kennzeichnen das DRP 501579/1927. Für die Auswaschung werden vom DRP 509242/1926 besondere Überläufe in Vorschlag gebracht. Reinigungsschleudern für die Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen finden sich in den DRP 530722/1928 und 584591/1930 beschrieben. Es betreffen weiter: DRP 588809/1928 rohrförmige Schleudertrommeln, DRP 588810/1932 Auffanggefäße für Schleudern, DRP 638573/1933 Bordringe für Vollmantelschleudern der Papierindustrie, DRP 689370/1938 Trennräume in Trommeln und endlich DRP 706968/1936 kegelig erweiterte Trommeln.

Auch das DRP 139548/1901 bringt Lauftrommeln in Vorschlag, die nach unten erweitert sind. Die Entleerung der Trommeln geschieht dem DRP 186769/1906 zufolge durch Senken des Bodens. Eine Bremsvorrichtung wird in DRP 468619/1927 und ein Austragring in DRP 544493/1928 angegeben. Für das DRP 609796/1933 ist kennzeichnend, daß sich die darin beschriebene Zentrifuge bei Stillstand selbst entleert. Das DRP 611109/1932 bezieht sich auf Auslaugevorrichtungen, während das DRP 619499/1934 Nitrierschleudern beschreibt deren Bodenhaube durchlocht ist. Gemäß DRP 634021/1935 besteht der Trommelboden aus elastischem Baustoff. Vom DRP 642413/1935 werden konzentrische Kammern beansprucht. Die Selbstentleerung nach unten durch den senkbaren Boden betreffen die DRP 645147 und 659723, beide von 1935. Das DRP 672044/1936 erstreckt sich auf den elektrischen Einzelantrieb, während sich das DRP 675930/1938 der Konstruktion einer Hebevorrichtung für Bodenhauben widmet.

Eine der frühesten Arten von Untenentleerungen findet sich im DRP 8507/1879. Das DRP 16581/1881 behandelt die Anordnung eines Abfalltrichters mit Transportschnecke. Die Untenentleerung nach DRP 60744/1891 ist durch Drehschieber mit Haube gekennzeichnet. Weitere Einzelheiten enthält das DRP 60929 vom gleichen Jahr. Im DRP 98914/1897 wird ein Paraboloid-Rotationskörper am Boden der Zentrifuge unter Schutz gestellt, während im DRP 109641 vom gleichen Jahr ein Bodenring in Verbindung mit der Untenentleerung beansprucht wird. Haubenverschlüsse bilden den Inhalt der DRP 131750 und 134092, beide von 1901. Antriebswellen im Boden werden in den DRP 135879, 140118/1901 und 146162/1902 beschrieben. Ein Verschlußdeckel bildet den Gegenstand des DRP 148667/1903, während sich das DRP 166256/1905 auf Schaufel- und Schöpfräder bezieht. Die DRP 166257 und 166258, beide von 1905, teilen hinsichtlich der Laufflächen und der Schaufelausgestaltung weitere Einzelheiten mit. Ein Bremsring ist nach DRP 172876/1904 besonders vorteilhaft; das DRP 177342/1905 erachtet während des Betriebes in die Trommel versenkbare Räume für wichtig. Das DRP 239168/1910 bezieht sich auf Bodenklappen mit radialen Gelenkachsen. Die DRP 248734/1911 und 277890/1913 erstrecken sich auf Schutzhauben für die Bodenöffnungen. In Hängezentrifugen erfolgt nach Angaben der DRP 270856 und 277838, beide von 1912, der Bodenverschluß am besten durch Spindeln. Im DRP 289541/1914 bzw. 308183/1915 werden Bodenhauben bzw. Bodendurchlaßöffnungen mit Stauringen unter Schutz gestellt. Auf konstruktive Einzelheiten der Verschlußhauben und der Bodenklappen erstrecken sich die DRP 308316/1916, 345466/1920, 353035/1914 und 368140/1920. Interessant ist der Vorschlag der DRP 376630 und 377354, beide von 1920, weil er durch abwechselnde Vergrößerung bzw. Verkleinerung den Arbeitsraum beliebig ändern will. Ein achsial verschiebbarer Boden wird im DRP 382381/1921 und ein selbsttätig beweglicher Kegelboden vom DRP 488770/1926 beschrieben. Das DRP 451170/1926 erstreckt sich auf ein Gestänge für Abschlußschieber.

Gemäß DRP 75579/1893 wird die selbsttätige Entleerung durch Deckelkeile und gemäß DRP 408339/1920 durch bewegliche Hilfsböden gesichert. Das DRP 549614/1927 schildert Einzelheiten der Druckzuführung für Vollmantelschleudern.

Die Patentgruppe 82b7 bringt einige bemerkenswerte Einzelheiten über Filterschleudermaschinen, die gerade in der Kolloidchemie von besonderem Interesse sein können. Die Stoffe, die sich an der Außenseite eines Filters abgeschieden haben, werden nach Angaben des DRP 42857/1887 mit Hilfe von Zentrifugalkräften entfernt. Letztere finden auch zum Verteilen und zur Durchlüftung von Flüssigkeiten Verwendung (DRP 43550/1887, 46176/1888). Die DRP 51378/1889 und 59049/1891 beschreiben Schleudern mit Filterschichten. Die selbsttätige Abführung der Rückstände beschäftigt den Erfinder des DRP 64119/1892. Es werden weiter folgende Konstruktionen behandelt: DRP 120221/1900 Rotationsfilter, DRP 130777/1901 Filterbehälter mit unterer Ausscheidung, DRP 136476/1901 Filterzylinder, DRP 148338/1902 Filtersiebmäntel. Nach DRP 148702/1902 empfiehlt sich obere Absaugung der Schleuderflüssigkeit. Im DRP 157299/1902 wird ein Schleuderfilter-Zylindersystem und im DRP 161025/1903 eine Trommel mit Filtereinsatz beschrieben. Das DRP 247450/1911 bezieht sich auf drehbare Saugfilterkammern und das DRP 291297/1914 auf ein rotierendes Kanalsystem. Eine Filtertrommel, die im Innern einer Zentritugentrommel liegt, ist durch das DRP 321869/1916 unter Schutz gestellt. Das DRP 419434/1924 erstreckt sich auf die Herstellung und Vorbereitung von Filterschichten in Schleudern, während das DRP 447583 vom gleichen Jahr in Sonderheit Einbau von Filtern in Vollmantelschleudern betrifft. Stapel aus Filterblättern bilden den Trommelmantel, der für die DRP 418492/1923 sowie 453507/1924 kennzeichnend ist. Die Filter der Schleudertrommel nach DRP 461879/1925 liegen in radialer Verteilung. Das DRP 489112/1927 sieht außen einen Schlammraum und innen einen Siebeinsatz vor (vgl. allg. DRP 495074/1927). Die Trommel kann nach Erkenntnis der DRP 401162/1921 und 514568/1927 auch mit Filtersteinen ausgekleidet sein. DRP 529858/1928 und 539804/1927 haben Doppelwandfilterzylinder bzw. besondere Siebeinsätze und DRP 553142/1928 sowie 570544/1929 Lochwände zum Gegenstand. Das DRP. 588263/1932

hält es für richtiger, die Wandungen direkt aus Filtertuch anzufertigen, während das DRP 610094/1933 dafür Siebe in Vorschlag bringt. Mit der Erneuerung der Filterschichten beschäftigt sich das DRP 631976/1933. Nach DRP. 644897/1930 kann die Stirnwand zugleich als Entwässerungsfläche dienen.

Im DRP 5175/1878 werden rotierende Kohlezylinder als Schleudermaschine benutzt. Das DRP 23404/1882 vereinigt Filter und Zentrifuge zu einer Einheit. Das DRP 24801/1883 denkt dabei besonders an die Befreiung des Wassers von Sinkstoffen. Vom DRP 25097/1882 werden rotierende Kessel für das Filtergemisch, vom DRP 35616/1885 das System Kreiselpumpe/Zentrifuge-Filter, vom DRP 38189/1886 stetig wirkende Zentrifugalfilterpressen und vom DRP 38236/1886 die Auskleidung der Trommelinnenseiten durch Filtermäntel beansprucht. Das DRP 72623/1893 schildert Einzelheiten eines Verteilsystems für Filterschichten in Zentrifugen und das DRP 72822 vom gleichen Jahr Rotationsfilter. Ein senkrecht stehendes Zentrifugalfilter bildet den Inhalt des DRP 102153/1898 und ein mit besonderen Filterelementen ausgestattetes Zentrifugalfilter den Inhalt des DRP 119503/1899. —

Außer den vorgenannten DRP (ab 1945 liegen weitere bisher nicht vor) umfaßt die Klasse 82b noch 38 sonstige Untergruppen über Konstruktionseinzelheiten und verweist im systematischen Klassenverzeichnis auf Überschneidungen mit 18 anderen Patentklassen.

III. Ausländische Arbeiten

Die Sharples-Superzentrifuge (48000U/min) und die dreistufigen Carpenter-Kohlenschleudern (Durchsätze bis 100t/h) sind Beweise dafür, daß die Entwicklung im Ausland im wesentlichen kaum anders verlaufen ist als die in Deutschland. Besonders in Ind. Eng. Chem. **38,** 16, 24, 31 (1946); **39,** 474 (1947); **40,** 8 (1948); **41,** 19 (1949), aber auch in Chem. Eng. **54,** 139 (1947), bzw. in Chem. Eng. Progr. **44,** 405 (1948), finden sich weitere wichtige Beiträge. Zentrifugen nach AP 2435623/1943 sind für die Sichtung und Trennung von Emulsionen mittels schnell umlaufender Zentrifugentrommeln mit äußeren Schraubenschaufeln bestimmt. Das AP 2449490/1945 betrifft einen Zentrifugalabscheider für mit Dampf übersättigte Gase. Radialdüsen und gewundene Propelleröffnungen leiten dabei in den Separator. Auf einen kontinuierlich filtrierenden Separator, wie er im FP 941742/1947 beschrieben ist, sei abschließend verwiesen.

Tagungsbericht

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. und Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Mass.)*

25. Kolloid-Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft 18.—21. Juni 1951 in Ithaca, N.Y.

Von Ernst A. Hauser

(Eingegangen am 13. Juli 1951)

Vom 18. bis 21. Juni hielt die kolloidchemische Abteilung der amerikanischen chemischen Gesellschaft ihr jährliches Symposium ab, dessen Veranstaltung von dem verstorbenen Dr. Harry B. Weiser von der Cornell Universität in Ithaca, New York, vor 25 Jahren begründet wurde.

Erstmals wurde die Tagung nicht von der kolloidchemischen Abteilung allein, sondern in Zusammenarbeit mit der Abteilung für Physikalische und Anorganische Chemie organisiert. Daher waren auch von der Gesamtzahl von 36 Vorträgen nur 7 der allgemeinen Kolloidchemie gewidmet, gehalten von reinen Kolloidikern. Die Vorträge über Polyelektrolyte sind zwar auch zur Kolloidik zu rechnen — nur die 12 Vorträge über allgemeine Komplexionen gehören zur anorganischen Chemie —, beigetragen aber wurden auch diese ersteren von Anorganikern oder Physikochemikern.

Wenn man die diesmalige Organisation der Tagung einmal nicht nur ganz objektiv vom Standpunkt der Kolloidchemie aus betrachtet, sondern auch im Hinblick darauf, wozu Dr. Harry Weiser seinerzeit die jährlichen Kolloid-Symposien begründete, muß man gestehen, daß diese Tagung nicht nur dem bisherigen Standard der vorangehenden Kolloidtagungen der amerikanischen Chemischen Gesellschaft nicht entsprach, sondern auch eine ernste Anfechtung der Anerkennung der Kolloidchemie als besonderen Zweig der Naturwissenschaft überhaupt bedeutet. Diejenigen, die die Organisation der Tagungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft und die Kolloidtagungen vor dem 2. Weltkrieg kennen, werden verstehen, was ich damit meine. Es mag jedem reinen Kolloidwissenschaftler wie eine Ironie vorkommen, daß die Deutschen in diesem Jahr wiederum Tagungen veranstalten, die ausgesprochen rein kolloidchemischen Charakter tragen, während wir im Begriff sind, die Wichtigkeit derjenigen Welt von Dimensionen mit besonderen Eigenschaften, die weder die physikalische noch die anorganische Chemie befriedigend zu erklären vermag, zu vernachlässigen.

Am besten mag das eine Aufzählung aller Themen mit Autoren und Instituten zeigen:

1. Die Chemie des Thoriums in wäßrigen Lösungen. II. Die Bildung von Chloridkomplexen als Funktion der Ionenstärke. Von W. C. Waggener und R. W. Stoughton-Chem. Abt. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.

2. Die zweikernigen Peroxo-Komplexe des drei- und vierwertigen Kobalts. Von Lawrence R. Thompson und W. K. Wilmarth-Dep. of Chem., Univers. Southern Calif., Los Angeles Cal.

*) Übersetzt von Dipl.-Chem. Otto Broens.

3. Die Chlorkomplexe des Rutheniums (IV). Von Philip Wehner und J. C. Hindman-Argonne National Laboratory, Chicago, Ill.

4. Anorganische Komplex-Verbindungen, die vielzählige Gruppen enthalten. VI. Bildungskonstanten der Komplexionen von Diäthylentriamin und Triäthylentetramin mit zweiwertigen Ionen. Hans B. Jonassen, R. B. LeBlanc, A. W. Meibohm und G. G. Hurst-Dep. Chem., Tulane Univers. New Orleans, Louis.

5. Komplexe bei Redoxreaktionen. Die Reaktion des Kupfer(II)zyanids. Von Frederick R. Duke und Welby G. Courtney-Inst. Atomic Res. a. Iowa State College, Ames, Iowa.

6. Mechanismus der Substitutionsreaktionen in Komplexionen. I. Kinetik der Wasseranlagerung und der Hydrolyse einiger C-substituierter Azetatopentamin-Kobalt(III)ionen. Von Fred Basolo, John G. Bergmann und Ralph G. Pearson-Dep. Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill.

7. Komplexionen aus Eisen und Äthylendiamintetrazetat. Allgemeine Eigenschaften und radioaktiver Austausch. Von S. S. Jones und F. A. Long-Cornell Univ., Ithaca, N. Y.

8. Beobachtungen über die Kinetik des Wasseraustauschs zwischen $Cr(H_2O)_6^{+++}$ und dem Lösungsmittel. Von Robert A. Plane und Henry Taube- Univ. Chicago, Chicago, Ill.

9. Die reversible Bildung von Polymeren durch Kationen in wäßriger Lösung. Von R. E. Connick-Univ. Calif., Berkeley, Calif.

10. Polymerisation und Depolymerisation im System Phosphat-Metaphosphat bei höheren Temperaturen. Von R. Keith Osterheld-Cornell Univ., Ithaka, N. Y.

11. Anionische Polymerisation. Von P. A. Vaughan-School Chem., Rutgers Univ., New Brunswick, N. J.

Polymere der Sauerstoffsäuren einiger Übergangselemente

12. Kondensation in der Borsäure und den Boraten. Von A. W. Laubengayer und R. D. Rosenstein-Baker Laboratory, Cornell Univ., Ithaca, N. Y.

13. Makroionen II. Polymethacrylsäure. Von A. Oth und P. Doty-Gibbs Labor., Dep. Chem., Havard Univ., Cambridge, Mass.

14. Elektrolytische Wechselwirkung des Nylons mit wäßrigen Natriumhydroxydlösungen. Von Frederick T. Wall und Thomas J. Swoboda-Noyes Chem. Labor., Univ. Illinois, Urbana. Ill.

15. Eine Theorie der Polyelektrolyte. Von George E. Kimball, M. Cutler und H. Samelson-Dep. Chem., Columbia Univ., New York, N. Y.

16. Die Verteilung der Ionen in den Lösungen schwacher Elektrolyte. Von Edward H. de Butts-Havard Univ., Cambridge, Mass.

17. Die Wechselwirkung von Proteinen mit synthetischen Polyelektrolyten. I. Komplexbildung des Eiweißes aus Rinderserum. Von H. Morawetz und Walter L. Hughes jr., Havard Med. School, Boston, Mass.

18. Die Wechselwirkung optischer Isomerer anionischer Farbstoffe mit Rinderserumeiweiß. Von F. Karush-The Children's Hosp. of Philadelphia und Dep. Pediatrics, Univ. of Pennsylvania, School of Med.

19. Spezifische Wechselwirkungen des Rinder- und Menscheneiweißes mit organischen Ionen und Konfigurationsänderungen in diesen Proteinen. Von Irving M. Klotz und Raymond K. Burkhard-Dep. Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill.

20. Protein-Protein Wechselwirkungen. Von J. L. Oncley, E. Ellenbogen, D. Gitlin und F. R. N. Gurd-Univ. Labor. Phys. Chem. Related to Medicine and Public Health, Havard Univ., Boston, Mass.

21. Der enzymatische Abbau des Serumglobulins, wie er sich durch Grenzspreizung bei Experimenten über die Sedimentationsgeschwindigkeit verrät. Von R. L. Baldwin, P. G. Squire, W. Saunders und J. W. Williams-Dep. Chem. Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc.

22. Elektrische Wanderungseffekte in einem Kationen-Austauschharz. Von K. S. Spiegler u. C. D. Coryell-Dep. Chem. u. Labor. for Nuclear Science a. Engin., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.

23. Weitere Untersuchungen über die Katalyse der Esterhydrolyse durch Ionenaustauschharze. Von Louis P. Hammett und S. Bernhard-Dep. Chem., Columbia University, New York, N. Y.

24. Ionenaustauschuntersuchungen an Komplexionen. Von J. Schubert-Argonne National Labor., Chicago, Ill.

25. Der Diffusionsvorgang bei Organolitaustauschern. Von Arthur W. Adamson und Jack J. Grossman-Dep. Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Calif.

26. Experimentelle Faktoren und Aktivitätskoeffizienten beim Ionenaustausch-Gleichgewicht. Von William J. Argersinger, jr. und Arthur W. Davidson-The Univ. of Kansas, Lawrence, Kansas.

27. Elektrochemische Eigenschaften einer ionendurchlässigen Anionenmembran. Von J. T. Clarke, J. A. Marinsky, W. Juda, N. W. Rosenberg und S. Alexander-Ionics, Inc., Cambridge, Mass.

28. Trennungen durch Ionenaustausch, die auf der Ionengröße beruhen. Von T. R. E. Kressman-The Permutid Co., Ltd., London.

29. Das Gibbs-Donnan-Modell für das Ionen- und Lösungsmittelgleichgewicht gegenüber organischen Ionenaustauschpolymeren. Von G. E. Boyd-Chem. Div., Oak Ridge National Labor., Oak Ridge, Tenn.

Am letzten Nachmittag des Symposiums wurden folgende Vorträge gehalten:

1. Isobare und isotherme Untersuchungen am System Seife-Wasser. II. Von. W. O. Milligan und Arthur L. Draper-Dep. Chem., The Rice Inst., Houston, Texas.

Mittels eines schon früher beschriebenen Apparates für wiederholte Ad- und Desorption wurden Wasserdampfisothermen gewisser kristalliner Formen des Natriumstearats und des Natriumpalmitats bei 2° C und 12° C erhalten. Die Proben wurden durch Entwässern der α-, β-, δ- und ω-Formen beider Seifen im Hochvakuum bei 35° C hergestellt.

Die bei den beiden Temperaturen erhaltenen Isothermen zeigen gewisse ungewöhnliche Kennzeichen. Im Adsorptionszweig der Isothermen treten unterhalb 0,3 p/p_0 zwei Knickpunkte auf. Im Desorptionszweig wird eine Hysteresis unterhalb $0{,}2p/p_0$ beobachtet, und eine leichte Nullpunktwanderung tritt auf. An verschiedenen Aluminium- und Zirkonproben wurden Isothermen mit einigen dieser Kennzeichen schon früher in diesem Laboratorium beobachtet. Die bei den Seifeproben erhaltenen Isothermen sehen so ähnlich aus wie die von Cornet für die Adsorption von Ammoniak an Montmorillonit erhaltenen. Die Hysterese-Effekte bei niedrigem Druck können durch keine existierende Adsorptionstheorie vollständig erklärt werden.

Die beobachteten Adsorptionsisothermen können ober- und unterhalb des ersten Knickpunktes zu einem Gleichungspaar vom Hüttig-Typ passen. In der Auftragung nach Hüttig sind die Neigungen fast identisch, aber die Abstände verschieden. Schätzt man nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Adsorptionswärmen ab, so nehmen sie von extrem hohen Werten bei geringer Absättigung schnell ab, steigen bei mittlerer Absättigung leicht an und nehmen dann stetig ab, bis sie die Kondensationswärme des Wassers bei den Sättigungsdrucken erreichen. Die beobachteten Maxima werden den Wechselwirkungskräften zwischen den adsorbierten Wassermolekülen zugeordnet.

2. Charakteristische Röntgendiagramme fester Seifenmodifikationen. Von R. D. Vold, J. D. Grandine und H. Schott-Dep. Chem. Univ. of California, Los Angeles, Calif.

Es sollte mit Hilfe der Röntgenuntersuchung entschieden werden, ob von den festen Formen der Seife nur vier oder, wie von früheren Forschern verschiedentlich behauptet, eine ganze Anzahl besteht. Ferner sollten die Gründe für die widersprechenden Beugungsdaten, die verschiedene Experimentatoren mitteilten, festgestellt werden. Das verwendete Röntgenspektrometer wurde zunächst in Hunderten von Untersuchungen an Standardsubstanzen und durch Vergleich mit Ergebnissen, wie sie bei der Röntgenphotographietechnik erhalten wurden, auf seine Genauigkeit geprüft.

Bei Zimmertemperatur wurden elf verschiedene Beugungsmuster gefunden, jedes in einem gegebenen Temperatur- und Zusammensetzungs-Intervall, bei dem die Proben vor dem Abkühlen behandelt worden waren, völlig reproduzierbar und konstant. Wurden die Temperatur- oder Zusammensetzungsgrenzen überschritten, so änderte es sich aber diskontinuierlich. Lufttrocknung von 30 auf 3% Wassergehalt ändert nur die mittlere Intensität des Musters, während Trocknung bis zu einem niedrigeren Wassergehalt in Abhängigkeit von der vorliegenden Modifikation sowohl eine Zu- wie Abnahme der Weitwinkelbeugung hervorrufen kann.

Es ist noch ungeklärt, ob diese vielen Modifikationen als verschiedene Phasen aufgefaßt werden müssen, denn trotz der diskreten Natur der Diagramme scheinen viele Interferenzen als Auswirkung laminarer Strukturen mit schichtweiser Unordnung erklärbar, und es wurde bis jetzt noch nicht gezeigt, ob solche Unterschiede im Grad der Unordnung oder in der Vollständigkeit der Packung als Umwandlungen erster Ordnung vorkommen können.

3. Die Größe von Seifenmizellen in Benzol aus dem osmotischen Druck und aus der Depolarisation des Fluoreszenzlichtes. Von C. R. Singleterry und Lorraine A. Winberger-Naval Res. Labor., Washington, D. C.

Die Größe öllöslicher Seifenmizellen in unpolaren Lösungsmitteln kann aus der Depolarisation des von einem an die Mizellen adsorbierten Farbstoffes ausgehenden Fluoreszenzlichtes bestimmt werden. Die Depolarisation rührt von der Brownschen Rotation der farbstoffhaltigen Mizellen her während der Zeitspanne zwischen Lichtabsorption und Fluoreszenzemission. Die dabei erregte Fluoreszenzstrahlung hatte eine charakteristische Lebenszeit von der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-9}$ sek. Die so aus der Depolarisation der Fluoreszenz berechneten Mizellengrößen wurden mit den aus Messungen des osmotischen Druckes in ähnlichen Lösungen erhaltenen verglichen. Sie waren etwas kleiner, aber weitgehend letzteren proportional. Für eine 0,6 proz. Lösung von Kalziumxenylstearat in Benzol ergibt sich aus der Fluoreszenz ein Molgewicht der Mizellen von 22500 gegenüber 23700 aus dem osmotischen Druck. Die Fluoreszenztechnik liefert eine bequeme und schnelle Methode, sehr kleine Kolloidteilchen oder Makromoleküle in beliebigen Systemen, in denen ein geeigneter fluoreszierender Stoff quantitativ mit der kolloiden Phase assoziiert werden kann, zu untersuchen. Sie ist bei weit höheren Verdünnungen als die Viskosimetrie, die Osmometrie oder die Lichtstreuung anwendbar. Die Genauigkeit der Methode nimmt in dem Maße ab, wie das Produkt aus Mizellenmolvolumen und Lösungsmittelviskosität ansteigt.

4. Die Oberflächenstruktur und Eigenschaften kolloider Kieselsäure und Tonerde. Von Ernst A. Hauser-Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass. und Worcester Polytechn. Inst., Worcester, Mass. und Desiree S. le Beau-Midwest Rubber Reclaiming Comp., East St. Louis, Ill.

Als Grundlage für die mitgeteilten Untersuchungsergebnisse wird kurz über die während der letzten Jahre ausgeführten Arbeiten berichtet. Diese sollten einen besseren Einblick in die Oberflächenstruktur und die Eigenschaften natürlich vorkommender Tone liefern, speziell solcher, deren Teilchengrößen im Gebiet kolloider Dimensionen liegen. Dabei wird ausdrücklich auf die Oberflächenstrukturen und Eigenschaften synthetischer Silikate, Aluminiumoxyde oder Mischungen beider hingewiesen, — Ergebnisse, die man nicht übergehen kann, denen man aber bisher wenig Aufmerksamkeit schenkte.

Auf Grund differentieller thermischer Analysen, Röntgeninterferenzen und ultramikroskopischer, sowie elektronenmikroskopischer Untersuchungen konnte sichergestellt werden, daß die meisten synthetisch hergestellten Silikate und Kieselsäurealuminate amorph sind. Darüber hinaus ließ sich zeigen, daß sogar die meisten der als grob klassifizierten Silikate, deren Größe nach Standard-Siebanalysen bestimmt wurde, nicht feste Teil-

chen, sondern Aggregate aus solchen sind. Um die Oberflächenstruktur und die Eigenschaften dieser Silikate bei verschiedenen Temperaturen festzustellen, wurde aus geeigneten Untersuchungen festgestellt, daß sich bei höheren Temperaturen die Ionenverteilung an ihrer Oberfläche verändert. Diese Veränderungen werden diskutiert. Die Ionenverschiebung beeinflußt wesentlich die Aufnahmefähigkeit der Oberfläche für atomaren Sauerstoff, wichtig für einige der maßgebenden katalytischen Reaktionen. Viskositätsuntersuchungen lieferten einen weiteren Beweis dafür, wie wesentlich eine bessere Kenntnis der Oberflächenstruktur der Silikate wäre, um ihre kolloiden Eigenschaften auszunutzen. Alle diese Ergebnisse beweisen erneut, daß die Entstehung der Tonmineralien nur zufriedenstellend erklärt werden kann, wenn man unser derzeitiges Wissen auf die Bildung und atomare Struktur der Kieselsäuregele anwendet.

5. Adsorption von Gasen an Rutil bei niedrigen relativen Drucken. Von L. H. Reyerson und J. M. Honig-Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

Im Bereich niedriger relativer Drucke wurden die ausführlichen Sorptionsuntersuchungen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon an Rutil bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs vervollständigt. Kennzeichnende Unterschiede im Charakter der Adsorptionsthermen wurden unterhalb relativer Drucke $P/P_0 = 0{,}1$ gefunden.

Bei einem Relativdruck von weniger als $5 \cdot 10^{-4}$ ist mehr als die Hälfte der Oberfläche des Rutils von einer monomolekularen Schicht Stickstoffs bedeckt. Sowohl bei Sauerstoff, als auch bei Argon beträgt bis zum gleichen Relativdruck die Bedeckung weniger als ein Zehntel der Oberfläche. Es wurde versucht, diese kennzeichnenden Unterschiede der Isothermen der drei Gase zu erklären. Die Ergebnisse scheinen eine Änderung der bestehenden Sorptionstheorien zu fordern.

6. Kombinierte Untersuchungen der optischen und mechanischen Verformungen in polymeren Folien. Von W. Heller-Chem. Dep., Wayne University, Detroit, Mich. und H. Oppenheimer-Central Labor., General Foods Corp., Hoboken, N. J und Chem. Dep. Univ. Chicago, Ill.

Wirkt eine äußere Kraft auf eine polymere Folie, so ruft sie sowohl mechanische (Verlängerung), wie optische Verformung (Spannungsdoppelbrechung) hervor. Kombinierte Messungen beider Verformungen als Funktion der Spannung gestatten interessante Beziehungen zwischen den Gesamteigenschaften der Polymeren einerseits und ihrer molekularen Struktur und den intermolekularen Wechselwirkungen andererseits aufzustellen. Die kombinierte Methode wurde zur Untersuchung dünner Folien aus getrocknetem und ungetrocknetem Naturgummi aus GR-S-Gummi, aus Neopren und aus Polythen angewandt. Man kann aus den erhaltenen Ergebnissen auf die Geschwindigkeit und den Grad der Kristallisation des Naturgummis und des Neoprens bei mechanischem Zug schließen. Besonders bei kinetischen Untersuchungen scheint die betrachtete Methode den Röntgenuntersuchungen überlegen zu sein. Im Polythen kann die Geschwindigkeit und der Grad der Kristallisation vorgebildeter Kristallite leicht verfolgt werden. Weiterhin kann die Geschwindigkeit und der Grad der Orientierung des nicht kristallinen Materials im einzelnen untersucht werden. Das gilt auch für kombinierte Messungen der optischen oder mechanischen Relaxation nach entweder vollständigem oder teilweisem Fortfall der Spannung. Unter dem Einfluß von Wärme und Quellungsmitteln wurde die Doppelbrechung ohne begleitende mechanische Messung untersucht. Die an Polythen ausgeführten Temperierungsexperimente zeigen, daß die optische Methode sehr empfindlich auf Umwandlungen 2. Ordnung im anisotropen Material anspricht und die „Schmelztemperatur" der Kristallite festzustellen gestattet. Die Quellungsexperimente, die vor allem an gerecktem und getrocknetem Naturgummi vorgenommen wurden, zeigen, daß bei konstanter Elongation mit zunehmender Quellung ein starker Abfall im Orientierungsgrad eintritt.

7. Die Bedeutung der Harnkolloide für die Verhinderung von Nierensteinen. Von Arthur J. Butt-Butt-Douglas Res. Found., Pensacola, Flor. und Ernst A. Hauser-Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass. und Worcester Polytechn. Inst., Worcester, Mass.

Die bisherigen Theorien über die Nierensteinbildung führen dazu, daß die ärztliche Behandlung bisher vornehmlich auf die Konzentrationsverringerung der kristallisierbaren Urinbestandteile des Harns gerichtet war.

Obwohl ein Überblick über die Geschichte der Medizin zeigt, daß kolloide Stoffe einen ausgesprochenen Einfluß auf die Nierensteinbildung ausüben, wurde bisher seitens der Medizin den mit den Nierenstörungen verbundenen kolloiden Vorgängen wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

Auf Grund neuer systematischer Untersuchungen sowohl vom medizinischen als auch kolloidchemischen Standpunkt aus kann man bisher folgende Tatsachen feststellen.

1. Neger sind verhältnismäßig immun gegen Steinbildung.
2. Frauen neigen weniger zur Steinbildung als Männer.
3. Schwangerschaft verringert die Möglichkeit der Steinbildung zu einem späteren Zeitpunkt.
4. Der Harn von Negern und Frauen enthält einen höheren Prozentsatz an Schutzkolloiden.
5. Durch die Schwangerschaft wird der Prozentsatz an Schutzkolloiden stark heraufgesetzt.
6. Der Urin von Personen, die an Nierensteinen leiden, weist weniger Schutzkolloide auf als normal.

Die Untersuchungen umfaßten mehrere Hundert medizinische Fälle beider Geschlechter, sowohl weißer wie farbiger Patienten, mit und ohne Nierensteinleiden.

Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich eine neue Theorie der Steinbildung und ihrer Verhinderung aufstellen.

Obwohl in der letzten Veröffentlichung mein Name als Mitverfasser erwähnt wird, möchte ich die Aufmerksamkeit des Lesers auf sie lenken; denn sie zeigt so besonders klar, welche wachsende Bedeutung kolloide Erscheinungen auch auf anderen Gebieten als dem der reinen Chemie verdienen.

Bücherbesprechungen

Theorie of the stability of lyophobic colloids (Theorie der Stabilität lyophober Kolloide). Von E. I. W. Verwey und I. Th. G. Overbeek-Eindhoven. XI, 205 Seiten mit 54 Abbildungen. (New York, Amsterdam, London, Brüssel 1948. Elsevier Publishing Company, Inc.). Preis: geb. f. 11,90.

Die Verfasser entwickeln in ihrer ausgezeichneten Monographie so weit wie möglich eine quantitative Theorie der Stabilität hydrophober Kolloide. Die Grundlage dieser Theorie bildet die Wechselwirkung der Abstoßungskräfte der elektrochemischen Doppelschichten mit den London-van der Waalsschen Kohäsionskräften im Sinne von Willstätter und Kallmann. Die prinzipiellen Bedingungen für die Stabilität lyophober Kolloide folgen aus der Kombination dieser beiden Kräfte.

Der Teil I gibt eine Einführung in das Verhalten lyophober und lyophiler Kolloide, eine Darstellung der Theorien der elektrischen Doppelschicht von Gouy-Chapman, Debye-Hükkel und Stern und zeigt die Wege auf, die zur Bestimmung der freien Energie eines Systems von elektrochemischen Doppelschichten führen.

Im Teil II behandeln die Autoren zunächst die Ladung, das Potential und die Wechselwirkungsenergie zweier unendlich ausgedehnter, paralleler Platten, die in eine elektrolytische Lösung eingetaucht sind und zwei Partikel mit ebenen Oberflächen symbolisieren sollen; es folgt eine kurze Darstellung der London-van der Waalsschen Attraktionskräfte und deren Anwendung auf die parallelen Platten, wobei auch die Relativitätskorrektion, die bei größeren Abständen ein rascheres Absinken des Anziehungspotentials als mit der 6. Potenz des Abstandes bewirkt, mit berücksichtigt wird. Durch Kombination der London-van der Waalsschen Attraktion mit der Abstoßung der elektrochemischen Doppelschicht gelingt es den Autoren, die Stabilitätsbedingungen der Kolloide abzuleiten; dabei spielen ein die Koagulation hemmender Potentialberg, die Konzentration und Wertigkeit der Ionen und die van der Waals-Londonsche Attraktionskonstante eine wesentliche Rolle. Die Theorie der Verfasser stimmt gut überein mit der bekannten Regel von Schulze und Hardy. In erster Näherung verhalten sich die Flockungs-Konzentrationen bei ein-, zwei- und dreiwertigen Gegenionen wie $1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6$. Genauere Ergebnisse liefert die Berücksichtigung der Sternschen Theorie.

In Wirklichkeit sind nun die kolloiden Partikel keine unendlich großen, parallelen Platten. Daher entwickeln die Autoren im dritten Teil die analogen Rechnungen für kugelförmige Partikel. Auch hier ergibt sich, daß der die Koagulation hemmende Potentialberg zwischen den Teilchen von deren Potential auf der Oberfläche und der ionalen Konzentration abhängt. Die Stabilitätsbedingungen folgen unter Berücksichtigung einer kinetischen Theorie der Aggregation von Partikeln als Diffusionsproblem im Sinne von Smoluchowski, wobei die Brownsche Bewegung der Partikeln mit berücksichtigt wird. Die Koagulationsgeschwindigkeit nimmt dabei mit zunehmender Teilchengröße ab. Betrachtungen über die Stern-Korrektur im Zusammenhang mit den Repeptisationserscheinungen und über das Minimum der Potential-Kurve bei größeren Distanzen der Teilchen beschließen das Werk.

Zusammenfassend bemerken wir: In ihrer hervorragenden Monographie über lyophobe Kolloide fassen die Autoren ihre in mehreren Jahren gewonnenen Forschungsergebnisse in verständlicher Weise zusammen. Ihr interessantes, äußerst anregendes Standard-Werk kann wärmstens empfohlen werden.

H. Falkenhagen (Rostock)

A survey of general and applied rheology. (Überblick über die allgemeine und angewandte Rheologie). Von G. W. Scott Blair-Reading. 2. Auflage. XV, 314 Seiten mit mehreren Abbildungen. (London 1949, Verlag Sir Isaac Pitman & Sons. Ltd.). Preis: geb. 40.— sh./net.

Eines der schwierigsten Kapitel der Kolloidwissenschaft ist ohne Frage das der Rheologie, einer Wissenschaft, die sich mit dem äußerst komplizierten deformationsmechanischen Verhalten übermolekularer Strukturen mannigfacher Art auseinanderzusetzen hat. Vielfach sowohl theoretisch als auch experimentell mit einer Vielzahl von Methoden bearbeitet, durchsetzt mit einer großen Zahl von Begriffen, umstritten bezüglich der Interpretierung und Darstellung der vorgefundenen Phänomene, daher keinesfalls in sich geschlossen, geschweige denn abgeschlossen, vielmehr voller für den Kenner reizvollster Probleme, mag sich die Rheologie dem der Sache noch ferner Stehenden freilich als ein Feld der Wirrnisse und Unklarheiten repräsentieren, und er denkt vielleicht: Ein echtes kolloidchemisches und kolloidphysikalisches Gebiet, nämlich verworren und in seiner Darstellung keinesfalls exakt. Das vorliegende Buch von G. W. Scott Blair ist nun nach Ansicht des Referenten geeignet, einer solchen Voreingenommenheit wirksam entgegenzutreten. Scott Blair, durch seine zahlreichen Veröffentlichungen als ein langjähriger Bearbeiter rheologischer Fragestellungen bekannt, stellt sich mit seiner durch Heranziehen umfangreicher Literatur besonders wertvollen Abhandlung als ein ausgezeichneter Kenner der in Frage stehenden Materie vor. Sein Buch gefällt wegen des klaren Aufbaus, der sorgfältigen und kritischen Verarbeitung eines großen Materials, und weil speziell in den späteren Kapiteln, die sich mit der Interpretierung rheologischer Versuchsergebnisse beschäftigen, die ganze Problematik der Darstellung deformationsmechanischen Verhaltens der Materie aufgerollt wird. Die bei der Beschreibung rheologischer Versuchsergebnisse immer wieder geübte Benutzung von Potenzgesetzen wird ausführlich behandelt. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten bezüglich der Frage nach der Dimension der Meßgrößen werden eingehend erörtert, wobei die Nuttingsche Gleichung praktisch zum Diskussionsmittelpunkt wird. Das Buch sollte von jedem, der sich mit dieesr Materie zu beschäftigen hat, studiert werden. Mit seinen überaus zahlreichen Literaturangaben kann es überdies als Nachschlagewerk dienen. Man muß es bedauern, daß das Buch nicht in deutscher Sprache vorliegt;

denn es muß darauf hingewiesen werden, daß die sehr farbige, d. h. wortreiche Schreibweise von G. W. Scott Blair das Studium des Buches nicht leicht macht und man über die Begriffe völlige Klarheit besitzen muß.

W. Scheele (Hannover)

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Von R. Houwink-Eindhoven, Holl. Unveränd. Nachdruck der 1. Auflage. XII, 368 S. m. 230 Abb. (Dresden und Leipzig 1950, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: brosch. DM 33,—, geb. DM 35,—.

Das allerseits anerkannte Buch erscheint in einer zweiten, freilich unveränderten Auflage. Wenn man bedenkt, daß die 1. Auflage immerhin in Anbetracht der doch stürmischen Entwicklung der hier behandelten Materie schon länger zurückliegt, muß man bedauern, daß eine Neubearbeitung nicht möglich gewesen ist, dieses umso mehr, als es sich um eine im übrigen ausgezeichnete Publikation handelt. Trotzdem muß das Buch immer wieder empfohlen werden, ist es doch bestens geeignet, mit dem deformationsmechanischen Verhalten der Materie bekannt zu machen. Die erhebliche stoffliche Breite macht das Buch besonders wertvoll; es orientiert grundsätzlich über alle wichtigen plastischen Massen.

W. Scheele (Hannover)

High molecular weight organic compounds. (Hochmolekulare organische Verbindungen). Von R. E. Burk-Wilmington, Del. und O. Grummitt-Cleveland Ohio. (Frontiers in chemistry, Bd. 6), 330 Seiten mit mehr. Abb. und Tab.. (New York, 1949; Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 5.50.

Eine Reihe bekannter Forscher wie H. Mark, H. L. Fisher, I. T. Edsall, P. J. Flory, T. S. Carswell, W. P. Hohenstein und W. J. Badgley zeichnen als Mitarbeiter des vorliegenden Bandes VI der "Frontiers in chemistry". Es braucht in dieser Zeitschrift nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß die hochmolekularen organischen Verbindungen in dem letzten Jahrzehnt in Wissenschaft und Praxis eine zentrale Stellung eingenommen haben. Daher ist es zu begrüßen, wenn in dem vorliegenden Band Teilgebiete dieser Forschungsrichtung zusammenfassend dargestellt werden. Im einzelnen handelt es sich um folgende Unterabschnitte: Polymerisation in suspension and emulsion; Osmometry and viscosity of polymer solutions; The nature of elastomers; Aspects of the structure and reaction of proteins; Condensation, polymerization and constitution of condensation polymers; Physical and chemical structure of phenoplasts. — Die Abhandlungen stellen die Veröffentlichung einer Vorlesungsreihe dar, die von den genannten Autoren an der Western Reserve University gehalten wurden. Verlag und genannte Universität haben sich entschlossen, diese Vorlesungsreihe wiederum in Buchform erscheinen zu lassen, um sie einem großen Interessenkreis zugänglich zu machen. — Der Vorteil des vorliegenden Bandes liegt nicht allein nur darin, daß der Leser im wesentlichen mit den Ergebnissen der im amerikanischen Schrifttum erschienenen Arbeiten vertraut gemacht wird, sondern daß er darüber hinaus in gedrängter Form einen zusammenfassenden Überblick über die behandelten Probleme gewinnt. Ein Studium des Buches wird dem Forscher von Nutzen sein.

H. Erbring (Köln)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von W. Langenbeck-Rostock. 9./10. verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 547 Seiten mit 5 Abb. (Dresden und Leipzig 1951, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 15,—.

Die Empfehlung, die dem bei den Studierenden insbesondere auch der biologischen Nachbarwissenschaften gut eingeführten Buche zuletzt in dieser Zeitschrift (118, 116, 1950) zuteil geworden ist, darf auch auf die vorliegende, bald notwendig gewordene Neuauflage übertragen werden. Bei Aufrechterhaltung des Umfanges sind bei einigen Stoffgruppen Ergänzungen oder entsprechende Kürzungen zu verzeichnen; daneben findet man eine etwas ausführlichere Behandlung der Elektronentheorie der chemischen Bindung in einem Umfange, der dem Charakter des theoretischen Fragen im ganzen minder zugewandten Werkes angemessen erscheint. Liegt doch der Reiz des Buches in der anregenden Darstellung seines einführenden ersten Teiles und besonders, auch für fortgeschrittenere Leser, in den anziehenden monographischen Schilderungen ausgezeichneter Stoffklassen sowie in einer zusammenfassenden Behandlung organisch-chemischer Katalysen, einschließlich der biologisch wichtigen Wirkung von Enzymen, denen der zweite Teil des handlichen Bandes gewidmet ist. — Erwähnung verdienen schließlich noch die vielseitigen Hinweise auf Anwendungen technischer und medizinischer Art. — Trotzdem hierbei hochmolekulare Stoffe nicht unberücksichtigt bleiben, würde der Kolloidchemiker es sehr begrüßen, in künftigen Auflagen noch eine grundsätzlichere Behandlung von Fragen der Chemie makromolekularer Stoffe zu finden — vielleicht auch in einem jener willkommenen Sonderkapitel unter entsprechenden Kürzungen des Grundtextes?

L. Hock (Marburg/L.)

Elektronentheorie der Chemie. Von H. Mohler-Basel. 192 Seiten mit 50 Abb. (Arau 1946. Verlag H. R. Sauerland & Co.). Preis: geb. sfr. 14,—.

Es ist sehr reizvoll zu verfolgen, wie die klassischen Formeln der Chemie im Laufe der letzten Jahrzehnte von Symbolen mehr und mehr zu Formulierungen geworden sind, die einen physikalischen Inhalt haben. So ist der einfache Strich in der heute bereits allgemeingültigen Schreibweise als ein bindendes Elektronenpaar zu deuten, und immer mehr wird der noch durch weitere Zeichen bereicherte Inhalt solcher Formulierungen auch für Zwecke der chemischen Forschung herangezogen. Eine auch dem Chemiker gut verständliche Darstellung dieser Entwicklung und des heutigen Inhalts dieser Formulierungen wird zweifellos begrüßt werden. Das vorliegende Büchlein stellt sich diese Aufgabe unter starker Betonung auch der historischen Seite. Es ist anregend und stellt an das Verständnis keine übermäßigen Anforderungen. Freilich muß darunter an manchen Stellen die Exaktheit leiden. Gewisse Begriffe, wie die Austauschenergie, sind bis heute doch nur unter Verwendung eines erheblichen mathematischen Apparates wirklich exakt zugänglich. Das Buch kann vor allem dem interessierten Chemiker empfohlen werden, der, wenn er das Bedürfnis nach tieferem Verständnis hat, an Hand des ausführlichen Literaturverzeichnisses sich leicht näher orientieren kann.

G. Scheibe (München)

Qualitative analysis by spot tests. (Qualitative Analyse durch Tüpfelreaktionen). Von F. Feigl. 3., vollständig umgearb. engl. Auflage, übers. v. Ralph E. Oesper. XVI, 374 Seiten. (Amsterdam 1947, Elsevier Publishing Company, Inc.)

Fritz Feigl, aus der Schule Vortmanns, Wien, stammend, hat bald nach Beendigung des ersten Weltkrieges mit dem systematischen Ausbau der Tüpfelreaktionen zum qualitativen Nachweis der einzelnen Ionen begonnen. Es ist zu hoffen und wäre sehr zu wünschen, daß Feigl sich entschließt, trotz seiner Emigration nach Südamerika auch bald wieder einen deutschsprachigen zusammenfassenden Bericht seiner Forschungen zu geben. Die anzuziehende umfassende englische Ausgabe ist 1945 vom Verfasser in deutscher Sprache abgeschlossen und ins Englische übersetzt. Feigl gibt ins einzelne gehende Vorschriften zur Durchführung der Tüpfelanalyse und im Anschluß daran die verschiedenen Spezialreaktionen zum Nachweis der Anionen und Kationen. Den Abschluß bilden zahlreiche Anwendungsbeispiele zur Durchführung technischer Analysen sowie eine Bibliographie der Anwendung der Tüpfelreaktion für einzelne spezialwissenschaftliche und technische Zwecke. Besonders beachtenswert ist der Anhang, der eine Übersicht über die Erfassungsgrenze der einzelnen Ionen gibt. — Der Berichterstatter ist der Meinung, daß heute kein Kolloidchemiker technisch arbeiten kann, ohne mit den Methoden der Tüpfelanalyse vertraut zu sein, und es wäre deshalb zu hoffen, daß praktische Übungen der Tüpfelreaktionen nicht nur in unserem Praktikum der analytischen Chemie, sondern auch im kolloidchemischen Praktikum durchgeführt würden. — Da Feigl jede Reaktion auch noch mit der Originalliteratur belegt, bringt die anzuziehende Monographie unser gesamtes heutiges Wissen auf dem in Rede stehenden Spezialgebiet und dürfte daher in keinem Laboratorium, gleichgültig ob wissenschaftlich oder technisch, fehlen.

J. Reitstötter (München)

Kurzes Lehrbuch der Physik. Von H. A. Stuart-Hannover. 2. und 3. Auflage. 284 Seiten mit 378 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, Springer-Verlag). Preis: Hlw. DM 15,—.

Vielen Lesern dieser Zeitschrift, bei deren eigener Arbeit die Physik gewissermaßen die Rolle eines Nebenfaches spielt, wird der Hinweis auf das vorliegende „kurze" Lehrbuch der Physik willkommen sein, das in einer recht ansprechenden und elementaren Weise in die Grundbegriffe und Denkart der Physik einführt unter ausgiebigem Gebrauch, insbesondere auch der anschaulichen molekulartheoretischen Vorstellungsweise. Die Kolloidforschung, die sich theoretisch und methodisch auf mannigfache Grundlagen physikalischer Art stützt, läßt sich mit ausreichendem Verständnis nur verfolgen, wenn solche Kenntnisse vorhanden sind oder doch leicht wieder aufgefrischt werden können, wozu dieser Leitfaden eine sehr brauchbare erste Hilfe bietet. Gleichungen und quantitative Schlußfolgerungen werden in ihm oft durch eingestreute, sehr anschauliche Zahlenbeispiele belegt, die ihre Einprägung wesentlich erleichtern. — Und so bleibt nur der Wunsch offen, bei einer weiteren Neuauflage diese Vorzüge fortentwickelt zu sehen, insbesondere unter Wahrung größerer physikalischer Sorgfalt.

[Einige kurze Einzelhinweise: sorgfältigere Revision des Drucksatzes! Behebung sprachlicher Schönheitsfehler (längerwellig statt langwelliger, kolloid statt kolloidal usw.); fehlende Erklärung der Kapillardepression des Quecksilbers; Angabe der Elektrolyt-Konzentrationen bei der EMK galvanischer Ketten, usw.].

L. Hock (Marburg/L.)

Lehrbuch der Experimentalphysik (zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium). Von L. Bergmann-Wetzlar und Cl. Schaefer-Köln. II. Band: Elektrizitätslehre. VIII, 501 Seiten mit 652 Abbildungen. (Berlin 1950, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. 28,— DM.

Mit großer Freude wird das Erscheinen des zweiten Bandes der Experimentalphysik von denen begrüßt werden, denen die klare systematische Darstellung der Mechanik im ersten Bande bereits bekannt ist. Die Autoren führen den Leser, ausgehend von den elementaren Erscheinungen der Elektrostatik und Magnetostatik, in den acht Kapiteln (I. Elektrostatik, II. Magnetostatik, III. Stationäre elektrische Ströme, IV. Das elektrische und magnetische Feld stationärer Ströme, V. Induktion, VI. Elektrische Schwingungen und Wellen, VII. Elektrolyse, VIII. Gasentladungen, IX. Stromleitung in festen Körpern) durch das Gebiet der klassischen Elektrizitätslehre. In logischer Folge reihen sich die experimentellen Beobachtungen und gedanklichen Schlüsse, in klarer Sprache ausgedrückt und durch gute Abbildungen erläutert, aneinander. Dieses Lehrbuch der Experimentalphysik läßt vor dem aufmerksamen Leser das Gebäude der Elektrodynamik erstehen und erleichtert ihm den Weg zu einem eingehenderen Studium der theoretischen Physik. Eine Reihe schöner und wichtiger Beispiele zeigt die Auswirkung der Grundgesetze in Einzelfällen und stellt die Verbindung zur angewandten Physik her; in dieser Hinsicht sei besonders die ausführliche Behandlung der Wechselströme und der elektromagnetischen Schwingungen und Wellen hervorgehoben. Jedem, der sich ernsthaft um das Verständnis der Physik bemüht, wird dieses Buch von größtem Nutzen sein; der mit der Materie Vertraute wird an der Darstellungsweise und an vielen interessanten experimentellen Einzelheiten, die die Autoren aus dem Schatz ihrer langjährigen Vorlesungspraxis übermitteln, seine Freude haben.

Bei der weiten Verbreitung, die dem Buch vor allem auch unter Anfängern bestimmt ist, möchte man bedauern, daß die Autoren ihrer Darstellung nicht das Volt-Ampère-System zu Grunde legen. Doch verringert das den Wert des Buches nicht, denn die Darstellung der physikalischen Gesetze ist von den gewählten Einheiten unabhängig, und ein eigener Abschnitt über die Maßsysteme gibt dem Leser alle Unterlagen zur Umrechnung an die Hand.

A. Schmillen (Gießen)

Temperaturmessung. Von F. Lieneweg-Karlsruhe. VII, 219 Seiten mit 78 Abb. (Leipzig 1950, Akad. Verlagsges. Geest u. Portig K. G.). Preis: geb. DM 15,—.

Das Buch stellt eine erweiterte Sonderausgabe des Abschnitts „Temperaturmessung" des Krönertschen Handbuches der Betriebskontrolle dar. Ein Drittel seines Umfangs ist zunächst einem Überblick über die verschiedenen Temperaturmeßverfahren gewidmet. Bei den elektrischen Temperaturmeßverfahren (Thermoelemente, Widerstandsthermometer etc.) werden die ge-

bräuchlichsten Meßschaltungen besprochen. (Meßbereich und Fehlergrenzen sind erläutert).

Ihrer Bedeutung in der Betriebsmeßtechnik entsprechen zwei weitere Abschnitte: Schutz der Thermometer gegen chemische und mechanische Beanspruchung und Einbau der Thermometer in bzw. an dem Meßobjekt. Die zweckmäßigsten Schutzrohrwerkstoffe, geordnet nach den chemischen Stoffen, gegen die sie korrosionsbeständig sind, findet man übersichtlich tabelliert. Die beim Einbau infolge Wärmeabstrahlung und -leitung auftretenden Fehler werden für die Messung von Innen- und der Oberflächentemperatur gesondert berechnet, die sich daraus ergebenden Forderungen auf fehlerarmen Einbau aufgestellt und erläutert. Schließlich werden die Fehler, die durch die Anzeigeträgheit der Thermometer verursacht werden, im Schlußkapitel behandelt.

Die Erläuterung des Inhaltes durch zahlreiche Tabellen und Kurven sowie die im Anhang aufgeführten Eichreihen von Widerstandsthermometern und Thermoelementen empfehlen das übersichtlich gegliederte Buch als rasch orientierenden Wegweiser. Zahlreiche Literaturhinweise, vor allem auf technisches Schrifttum, ermöglichen weitere Unterrichtung.

O. Broens (Marburg/L.)

Physik dünner Schichten. Teil I.: Herstellung, Dickemessung, Optische Eigenschaften. (Physik und Technik, Band 4). Von H. Mayer-München. XII, 326 Seiten mit 142 Abb. (Stuttgart 1950, Wissenschaftl. Verl.-Ges.). Preis geb. DM 34,—.

Bei der Bedeutung dieses Gebietes in vielen Zweigen der Naturwissenschaft und Technik, bei der umfangreichen, weit verstreuten und oft nicht leicht zugänglichen Literatur kommt dem Verf. für diese erste zusammenfassende und systematische Darstellung, die in drei Bänden geplant ist, ein großes Verdienst zu. In dem vorliegenden ersten Band erscheint das Kapitel „Die Herstellung dünner Schichten" etwas kurz gefaßt (S. 13 bis 29; Dickemessung S. 30 — 122; Optik S. 123 bis 309), wenn man berücksichtigt, in wie empfindlicher Weise die Eigenschaften dünner Schichten von den Einzelheiten der Herstellungsverfahren abhängig sind. Auch eine tiefergehende Diskussion der Erscheinungen bei der Kondensation von Dämpfen im Hochvakuum oder in Gasfüllungen mag aus dem gleichen Grunde als Wunsch ausgesprochen werden. Hier müßten u. a. neuere Arbeiten über die Oberflächenstruktur von Gläsern und über die Wechselwirkung Glas-Metall, z. B. von W. A. Weyl und Mitarbeitern (1946 bis 1949) Beachtung finden. Durch die im übrigen sehr erschöpfende Darstellung und durch das ausführliche Literaturverzeichnis darf der Verfasser des Dankes aller derer gewiß sein, die sich in das Gebiet einarbeiten müssen oder darin eine Orientierung suchen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Polarographische Arbeitsmethoden. Von M. von Stackelberg-Bonn. VIII, 478 S. mit 113 Abb. (Berlin 1950, Walter de Gruyter & Co.). Preis DM 28,—.

Es war ein ungemein glücklicher und fruchtbarer Gedanke, der vor 25 Jahren J. Heyrovský veranlaßte, die früher von Nernst mit festen oder bewegten Elektroden aufgenommenen Stromspannungskurven bei Elektrolysen unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode zu untersuchen und darauf ein neues System der qualitativen und quantitativen Analyse aufzubauen, das, bei oft nur mäßiger relativer Genauigkeit, die Bestimmung erstaunlich geringer Mengen anorganischer oder organischer Stoffe ermöglicht. Nachdem die Darstellung des nach vielen Richtungen hin ausgeweiteten Verfahrens aus Heirovskýs Feder in deutscher Sprache ein Jahrzehnt alt ist, war es verdienstvoll, die bekannten und bewährten polarographischen Arbeitsmethoden in einer den Laboratoriumsbedürfnissen weitgehend entgegenkommenden Weise neu darzustellen. Ausgehend von der Aufnahme eines Polarogramms unter sparsamem Gebrauch theoretischer Hinweise wird der Leser zunächst in die Arbeitsweise eingeführt. Anorganische, wie organische, insbesondere auch biochemisch wichtige Stoffe, auch oberflächenaktive und leicht adsorbierbare Stoffe sind so nachweisbar, und referatmäßige Auszüge aus Arbeiten der verschiedensten Forschungsrichtungen erleichtern den Zugang zur Literatur wie zu selbständigen Anwendungen. Ein Kapitel, das die Theorie eingehender behandelt, liest man mit besserem Erfolg, da es erst auf die Bekanntmachung mit allen wesentlichen Erscheinungen folgt. Da aus dem Verfahren gerade auch die Grenzgebiete der Chemie Vorteil gezogen haben, wird der Kolloidchemiker nicht ohne Nutzen Kenntnis von ihm nehmen, indem er sich des vorliegenden praktischen Leitfadens bedient.

L. Hock (Marburg/L.)

Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Eine Einführung in die physikalische und chemische Kristallkunde. Von H. G. F. Winkler. 258 Seiten mit 62 Abbildungen, 78 Tabellen und 1 Tafel. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Preis: DM 16,80.

Eine zusammengefaßte Behandlung der zwischen der Kristallstruktur und den physikalischen und chemischen Eigenschaften herrschenden Beziehungen entspricht zweifellos einem Bedürfnis. Erst unter diesem Gesichtspunkt gewinnt die Lehre vom Feinbau der kristallinen Materie volle Lebendigkeit. Der Verfasser hat die bei der Fülle der weit verstreuten und für viele schwer zugänglichen Einzeluntersuchungen nicht leichte Aufgabe unternommen und in anerkennenswerter Weise erfüllt. Das Buch ist freilich nicht eine „Einführung" im landläufigen Sinn, es setzt mancherlei voraus, was doch wohl über den Rahmen der „Grundvorlesungen" in Physik, Chemie und Mineralogie hinausgreift, und es verlangt vom Leser intensive Mitarbeit. Die Darstellung ist flüssig und im ganzen klar. — Das Verfahren, den Stoff durch „zwei Querschnitte" aus verschiedener Richtung zu erschließen, kommt, besonders im ersten, von der Struktur ausgehenden Teil, der Geschlossenheit der Darstellung zustatten.

Sowohl dem Studierenden, der tiefer in die Zusammenhänge zwischen Bau und Eigenschaften der festen anorganischen Materie eindringen möchte, wie auch dem Techniker, der heute mit diesen Problemen vielfach in Berührung kommt, kann das Buch als zuverlässiger Führer empfohlen werden. Es bildet zudem eine wertvolle Ergänzung unserer neueren Lehrbücher.

E. Lehmann (Gießen)

Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz. (Handbuch für Vinidur und Oppanol). Von W. Krannich-Ludwigshafen. 2. Auflage. 467 Seiten mit 231 Abb. (München 1949, Verlag Carl Hanser). Preis: geb. DM 29,—.

Das Buch, in zweiter, praktisch unveränderter Auflage, berichtet über alle den Praktiker interessierenden Fragen des technischen Einsatzes von Polyvinylchlorid und Polyisobutylen, zwei Kunststoffen von überragender wirtschaftlicher Bedeutung. Zehn Fachleute aus Industrie und Technik haben sich in die Aufgabe geteilt, Eigenschaften, Anwendung und Bearbeitung von Polyvinylchlorid und Polyisobutylen eingehend zu beschreiben. Die Ausführungen sind durch zahlreiche Bilder, graphische Darstellungen sowie tabellarische Zusammenstellungen illustriert.

Das Buch, dessen 1. Auflage bereits vom Ref. besprochen wurde, dürfte jedem nachdrücklich zu empfehlen sein, der sich für die Probleme und Ergebnisse auf dem Gebiete der Kunststofftechnik interessiert. Die Ausstattung des Werkes durch den Verlag ist ausgezeichnet.

W. Scheele (Hannover)

The physical chemistry of dyeing. (Physikalische Chemie des Färbens). Von Th. Vickerstaff. (London und Edinburgh 1950, Oliver and Boyd). Preis: 42/-net.

Das vorliegende Buch stellt eine sehr anregende Darstellung aller Fragen, die mit der physikalischen Chemie der Färbung zusammenhängen, dar. Nach einer Besprechung der verschiedenen Färbeprozesse und der Reinigung von Farbstoffen wird über die kolloiden Eigenschaften von Farbstofflösungen gesprochen. Daran schließt sich das Gleichgewicht und die Kinetik des Färbevorganges an. In weiteren Kapiteln wird die Zellulose und ihr Verhalten gegenüber direkt ziehenden Farbstoffen nach den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten untersucht. Weiterhin schließen sich Zelluloseazetat, Eiweißstoffe, Wolle und Polyamidfaser an. Der Verfasser versteht es, überall die klaren Gesetzmäßigkeiten gut verständlich und anschaulich zu bringen. Das ganze Gebiet der Färberei wird allzuleicht handwerksmäßig aufgefaßt, und es ist daher eine Darstellung wie die vorliegende sehr zu begrüßen, die zeigt, daß hinter der Vielfalt einzelner oft kaum verständlicher Erfahrungen sich heute bereits klare physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten aufdecken lassen. Obwohl das Buch bis zu den neuesten Forschungsergebnissen vordringt, ist es nirgends verwirrend, sondern auch für den physikalisch und mathematisch weniger eingearbeiteten Leser sehr klar und anregend verständlich.

G. Scheibe (München)

Physik und Chemie des Zellkernes. Erster Teil. Von P. F. Milovidov-Prag. (Protoplasma-Monographien, Bd. 20). XIV, 521 Seiten mit 33 Abb. und 1 Farbtafel. (Berlin-Nikolassee 1949, Naturwissenschaftl. Verlag, vorm. Gebr. Borntraeger). Preis: geb. DM 36,—.

An der Kolloidik interessierte Zytologen können dankbar zu dieser Monographie greifen, auch wenn wegen Fehlens des Literaturverzeichnisses der Gebrauch noch etwas erschwert ist und zu hoffen bleibt, daß es, wie die versprochenen Register, bald nachfolgen wird. Wenn auch die Handbücher der Karyologie, vor allem jenes von G. Tischler, an dem Kolloidverhalten der Kernbausteine heute nicht mehr vorübergehen können, so ist dieses Buch doch auf solche Fragen besonders eingestellt. Veränderungen der Viskosität, Plastizität und Elastizität, die Adsorption, Osmose, Quellung, Oberflächenspannung und Permeabilität, der p_H, Vitalfärbung, elektrische Ladung und der IEP bilden gleich Begriffen wie Thixotropie, Koazervation oder Taktoide die Grundlage bei der Zusammenschau der heute reichlichen Literatur über die Kolloidik des Zellkerns. Die vorsichtig-kritische Behandlung der Deutungsmöglichkeiten ist dabei außerordentlich anregend zum Verfolgen neuer Versuchsziele. Zur Technik und vielen Anwendungsbeispielen der Nuklealreaktion bringt das Buch am Ende eine umfangreiche Spezialmonographie.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

d) Organische Chemie

Tschammler, H.-Wien, **Über Chlorex (‚β‘ β-Dichlordiäthyläther); Eigenschaften und Anwendung.** (Österr. Chem.-Z. **1950**, 51). (5 S.).

Physikalische Konstanten und Mischungseigenschaften dieses für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen verwendeten Lösungsmittels werden eingehend beschrieben und ausführlich tabelliert.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Colson R.-Labor. Parfum. Vibert Frères, **Schnelltitration des Glycerins mit Kaliumperjodat.** (Franz.), (Oléagineux **5**, 701, 1950). (3½ S.).

Perjodate setzen sich mit Glyzerin nach der Formel $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + KJO_4 = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH\ HCOOH + 2\ HCO + 2\ KJO_3 + H_2O$ zu Ameisensäure und Formaldehyd um. Erstere wird mit n/10 NaOH und Bromkresolpurpur als Indikator titriert, nachdem ein Überschuß des Perjodats durch Propylenglycol zerstört wurde. Titration wird nach Erhitzen auf 37—40° C ausgeführt. Beleganalysen sind ausgeführt. — Polyole wie Erythrit, Mannit, aber auch Aldopentosen und Aldohexosen geben dieselbe Reaktion.

B. Roßmann (Wiesbaden)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Roll, A.-Stuttgart, **Über den Einfluß von Ultraschall auf elektrolytische Vorgänge.** (Z. Metallkunde **41**, 339, 1950). (4½ S.).

Bei einer Frequenz von 34 kHz und einer maximalen Intensität von 0,3 ± 0,1 Watt/cm² wurde die elektrolytische Abscheidung von Nickel im Ultraschallfeld untersucht. Das Abscheidungspotential wird hierbei herabgesetzt, die Stromausbeute bei höheren Stromdichten vergrößert. Die Beeinflussung durch Ultraschall läßt sich durch eine Rührwirkung, deren Stärke mit der Schallintensität wächst, deuten und ist größer als die Wirkung einer starken mechanischen Rührung.

Peters (Hagen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Trueblood, K. N. und E. W. Malmberg-Pasadena, Calif., **Eine experimentelle Untersuchung der Chromatographie an Kieselsäure-Celit.** Die Anwendbarkeit der Theorie der Chromatographie. (J. Chem. Soc. **1950**, 41 12). (13 S.).

Die Untersuchung bezweckt, den Zusammenhang zwischen den Adsorptionsisothermen und den Geschwindigkeiten festzustellen, mit denen die chromatographischen Zonen während der Entwicklung wandern. Dazu werden die Adsorptionsisothermen von 5 Derivaten des 4-Nitroanilins und von Diäthyldiphenylharnstoff und deren Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmt. Als Lösungsmittel und Entwickler dienen Mischungen von Ligroin mit Aether und mit Benzol, als Füllung der Kolonne dient eine Mischung von Silicagel mit Celit, die sich chromatographisch am besten bewährt hat. Als Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit R wird das Verhältnis der in einem Zeitabschnitt zurückgelegten Strecke des Schwerpunktes der Zone zu der gleichzeitig zurückgelegten Strecke des Entwicklers benutzt. R bleibt innerhalb der ganzen Kolonne fast konstant und ist unabhängig von der Konzentration des Adsorbenden. Alle gefundenen Adsorptionsisothermen sind im untersuchten Konzentrationsbereiche Geraden, so daß die Konstanten der Freundlichschen Gl. = 1 und b der Langmuirschen Gl. = O sind und beide Gl. die Form f(c) = ac haben. In diesem Fall gilt nach Mayer und Tompkins (J. Chem. Soc. 1947, 2866) für den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Entwicklung R und der Adsorptionskonstante a die Gl. $R = 1/(1 + Ma/\alpha) \cdot M$ = Gewicht des Adsorbens und α Lückenvolumen je Längeneinheit der Kolonne. Die nach dieser Gl. und experimentell gefundenen Werte von R stimmen in der Mehrzahl der Fälle bis auf einige Prozente überein. Die abweichenden Fälle widersprechen nicht der Theorie, sondern finden in der Vorbehandlung des Adsorbens und dessen Veränderung während der Entwicklung ihre Erklärung. Bei Mischungen der Adsorbenden bleibt R für jede Komponente unverändert. Mehrere Zonen wurden in Schichten von 2 mm Dicke zerschnitten und analytisch deren „Profil" bestimmt. Diese entsprechen Gaussschen Kurven und stimmen mit den nach Mayer und Tompkins berechneten Kurven überein. Auch die Profile von unentwickelten Anfangszonen werden bestimmt und theoretisch erklärt. Zusammengefaßt ist das Ergebnis, daß sich für einfache Stoffe und Mischungen die Chromatogramme im Falle linearer Adsorptionsisothermen aus der Adsorptionskonstanten und den Konstanten der Säule vorausberechnen lassen.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Amundson, N. R., **Die Mathematik der Adsorption in Säulen II.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 812, 1950). (8 S.).

Es werden die sehr allgemeingültigen Differentialgleichungen und Bedingungsgleichungen für die Adsorption und Desorption eines gelösten Stoffes in einer vertikalen Adsorptionssäule aufgestellt und streng gelöst. Die numerische Auswertung der erhaltenen sehr komplizierten Gleichungen ist mit Hilfe von Tabellenwerken oder neuzeitlichen Rechenmaschinen möglich. Die rechnerischen Ergebnisse werden experimentell geprüft.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Colichman, E. L.-New Haven, Conn., **Die Bestimmung und Deutung der polarographischen kritischen Mizellen-Konzentrationen.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4036, 1950). (6 S.).

Die Konzentrationen von Gelatine und anderen Kolloiden wurden bestimmt, die zur Unterdrükkung der Maxima der Polarogramme von Cd-, Mn- und Cu-Salz-Lösungen notwendig sind. Sie sind gleich den kritischen Konzentrationen der Mizellenbildung, die durch Bestimmung der Oberflächenspannungen gefunden wurden. Die Oberflächenaktivität der Kolloide bewirkt die Unterdrückung der Maxima, indem die am Hg-Tropfen adsorbierten Ionen durch die Kolloide verdrängt werden.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Lapidus, L. und N. R. Amundson, **Die Mathematik der Adsorption in Säulen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 821, 1950). (8½ S.).

Das Problem der Adsorption und Desorption gelöster Stoffe bei horizontal-radialer Ausbreitung (Papierchromatographie) wird sowohl für den Fall, daß Gleichgewicht vorliegt, als auch, daß dieses nicht vorliegt, mathematisch behandelt.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Lewis, W. K., E. R. Gilliland, B. Chertow und W. H. Hoffman-Cambridge, Mass., **Dampf-Adsorpt-Gleichgewicht. I. Propan-Propylen an Aktivkohle und Silikagel.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1153, 1950). (4½ S.).

Die Adsorptionsisothermen von Propan und Propylen an Aktivkohle und Silikagel werden bei variablem Druck und der Mischungen bei variabler Zusammensetzung und Atmosphärendruck bei 25° bestimmt. Ergebnisse: Beide reinen Gase und die Mischungen werden von Aktivkohle stärker adsorbiert als von Silikagel. Propylen wird sowohl von Aktivkohle als auch von Silikagel stärker adsorbiert als Propan. Der Unterschied zwischen der Adsorption von Propan und von Propylen ist an Silikagel weit größer als an Kohle. An Kohle ist der Molenbruch des Propans in der Gasphase annähernd proportional seinem Molenbruch im Adsorpt. D. h. es liegt kaum eine selektive Adsorption vor. Dagegen bildet der Molenbruch des Propans mit Silikagel eine zur Abszisse stark konkave Kurve. D. h. das Propan ist in der Gasphase selektiv stark angereichert.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Lewis, W. K., E. R. Gilliland, B. Chertow u. W. Milliken-Cambridge, Mass., **Dampf-Adsorpt-Gleichgewicht. II. Azetylen-Äthylen an Aktivkohle und Silikagel.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1157, 1950). (2½ S.).

Die Isothermen von Azetylen und Äthylen bei variablem Druck und von deren Mischungen bei variabler Zusammensetzung und Atmosphärendruck und 25° werden bestimmt. Ergebnisse: An Kohle wird Aethan mehr adsorbiert als Azetylen. Der Unterschied ist gering. An Silikagel wird Azetylen mehr adsorbiert. Der Unterschied ist groß. Im Diagramm der Mischungen verläuft der Molenbruch des Äthylens an Kohle schwach konvex zur Abszisse, d. h. das Azetylen wird im Adsorpt schwach angereichert. Dagegen ist die Kurve für denselben Molenbruch mit Silikagel stark konkav zur Abszisse, d. h. das Azetylen wird im Adsorpt stark angereichert.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Lewis, W. K., E. R. Gilliland, B. Chertow und D. Bareis-Cambridge, Mass., **Dampf-Adsorpt-Gleichgewicht. III. Der Einfluß der Temperatur auf die binären Systeme Äthylen-Propan und Äthylen-Propylen.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1160, 1950). (4 S.).

Die Adsorptionsisothermen von Äthylen, Propan, Propylen und der binären Mischungen Äthylen-Propan und Propan-Propylen mit Silikagel werden bei 0°, 25° und 40° bestimmt. Die absoluten adsorbierten Mengen der Komponenten der Mischungen und ihre relativen Flüchtigkeiten (Molenbruch in der Gasphase zum Molenbruch im Adsorpt) nehmen mit steigender Temperatur ab. Die relative Flüchtigkeit des Äthylens ist in Gegenwart des Propylens größer als in Gegenwart des Propans, was auf die Doppelbindung des Propylens zurückzuführen ist.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Parmat-Lucas, P. und Th. Guilmart, **Über die Veränderung der Absorption in homologen Serien.** (Bull. Soc. Chim. Franc. **1950**, Nr. 3/4, 405. (6 S.).

In homologen Reihen vom Typus $Ar(CH_2)_n$ H und $Ar(CH_2)_n$ B, in denen Ar ein aromatisches Radikal und B eine chromophore Gruppe ist, verändern sich die Absorptionsspektra mit steigendem n immer weniger, bis man ein „Grenzspektrum" erhält, das sich mit weiterem Wachsen von n nicht mehr verändert. Gleichzeitig erreichen auch die chemischen Eigenschaften einen Grenzwert. Es wird für verschiedene Ar und B festgestellt, bei welchem n die Grenzwerte erreicht werden.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Campbell, J. R. und W. J. Skilling, **Die Absorption von Schwefelwasserstoff durch Torf in Gegenwart von Ammoniak.** (J. Soc. Chem. Ind. **69**, 153, 1950). ($7^1/_4$ S.).

Wird ein Gasgemisch von Schwefelwasserstoff, Luft und Ammoniak durch ein Rohr mit Torf geleitet, so wird der Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von elementarem Schwefel absorbiert. Um die Ursachen und den Mechanismus der Reaktion zu klären, werden die Versuchsbedingungen in den verschiedensten Richtungen variiert. Außer Sauerstoff ist die Gegenwart von Ammoniak und Feuchtigkeit erforderlich. Die fast vollständige Wirkungslosigkeit anderer Adsorbentien zeigt, daß die Reaktion nicht durch eine physikalische Adsorption verursacht wird. Die Vermutung, daß es sich um einen bakteriellen Prozeß handelt, wird dadurch widerlegt, daß die Wirkung durch Sterilisation des Torfs nicht herabgesetzt wird. Die Wirkung von in Wasser suspendierter und auf Sägemehl verbreiteter Humussäure zeigt, daß diese der wirksamste Faktor ist. Danach wird folgender Reaktionsablauf vermutet: Die Humussäure gibt mit Ammoniak Ammoniumhumat. Der Schwefelwasserstoff zersetzt dieses unter Bildung von Ammoniumhydrosulfid und Regeneration der Humussäure. Das Ammoniumhydrosulfid wird von Sauerstoff leicht oxydiert, wobei Schwefel ausgeschieden und auch das Ammoniak regeneriert wird. Damit ist auch erklärt, wodurch für den Vorgang viel weniger Humussäure und Ammoniak erforderlich ist, als dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Warum wird das Ammoniumhydrosulfid nicht auch ohne Humussäure oxydiert? möchte der Referent fragen.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Howard, F. L. und J. L. Culbertson-Washington, **Einige Benetzungswärmen der Flächeneinheiten.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1185, 1950). (2 S.).

Die Benetzungswärmen von Sphalerit (ZnS), Fluorit (CaF_2), Sylvin (KCl), Galena (PbS) und Quarz mit Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan werden kalorimetrisch bestimmt und auf die Einheit der Oberfläche und auf Grammatome des Metalles bezogen. Dipolwirkungen reichen zur Erklärung der Benetzungswärmen nicht aus. Sie sind von der Größenordnung chemischer Reaktionswärmen.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Pierce, C. und R. N. Smith, **Der Zusammenhang zwischen der Adsorptions- und Desorptionshysteresis und der Kapillarität des Adsorbens.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 784, 1950). (11 S.).

Alle bisherigen Theorien der Hysteresis bei der Adsorption und Desorption gründen sich auf der Annahme der Füllung und Entleerung von Kapillaren des Adsorbens. Die Verfasser beobachten aber Hysteresis auch bei Adsorbentien, die keine Kapillaren besitzen. Sie stellen deshalb für die Hysteresis eine neue Hypothese auf, die auch bei Abwesenheit von Kapillaren gilt und zu gleicher Zeit erklären kann, wodurch beim selben Adsorbens bei einem Adsorpt Hysteresis auftritt, beim anderen nicht. Die Hypothese beruht auf 2 Annahmen: 1. der Existenz von Stellen von verschieden starker Aktivität, und 2. daß die Anziehungskräfte der aktiven Stellen durch eine polymolekulare adsorbierte Schicht auf weite Entfernungen wirken, aber nur auf kurze, falls diese Schicht fehlt. Unter diesen Voraussetzungen beginnt die Adsorption in getrennten Haufen von Molekeln an den aktiven Stellen. Erst bei stärkerer Adsorption kommen diese Haufen in Berührung miteinander und fließen zusammen. Während anfangs auf jede Molekel nur eine aktive Stelle wirkte, wird nach der Vereinigung jede Molekel von zwei oder mehr aktiven Stellen angezogen, wodurch der Dampfdruck abnimmt. Bei der Desorption bleibt der kleinere Dampfdruck so lange bestehen, bis wieder eine Trennung des polymolekularen Films in einzelne Haufen stattfindet. Falls Kapillaren vorliegen, tritt die gleiche druckvermindernde Wirkung und Hysteresis ein, wenn die Kapillaren so weit sind, daß sich auf den gegenüberliegenden Seiten zuerst polymolekulare Filme bilden, die sich erst bei höherem Druck berühren und die Kapillare ausfüllen, so daß jetzt die Molekeln von den aktiven Stellen beider Wände festgehalten werden. Sind die Kapillaren enger, so bleibt die Hysteresis aus. Vorbedingung für die Hysteresis ist stets, daß getrennte Haufen oder Filme zusammenfließen. Ob Hysteresis eintritt, hängt aber noch vom Adsorpt ab, indem die gleiche Fläche für einige Stoffe bei der Adsorption homogen und für andere inhomogen sind. So ist z. B. die Oberfläche des „Graphon" für Wasser inhomogen, und es zeigt Hysteresis. Für Äthylchlorid ist sie aber so homogen, daß eine monomolekulare Schicht auf der ganzen Oberfläche entsteht. Die Hysteresis bleibt daher aus. Auf der gleichen Grundlage wird auch der Unterschied zwischen der Adsorptions- und der Desorptionswärme erklärt, wenn Hysteresis vorliegt, und wird die Anwendbarkeit der Kelvinschen Gleichung zur Berechnung der Porengrößen diskutiert.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Cremer, E., **Grundgesetze der Adsorption.** (Historischer Überblick). Beitrag zum 65. Geburtstag von Max Volmer. (Z. phys. Chem. **196**, 196, 1950) (8 S.).

Die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis des Adsorptionsgesetzes (Saussure 1814, Boedecker 1859, G. C. Schmidt 1894, Wi. Ostwald 1906, Freundlich 1907, Langmuir 1918, Volmer 1925).

L. Hock (Marburg/Lahn)

Spengler, G. und K. Krenkler, **Über die selektive Adsorption von Kohlenwasserstoffen.** (Erdöl und Kohle **3**, 317, 1950). (4 S.).

Für die Analyse von Kohlenwasserstoffen werden mit Aktivkohle und mit Silikagel beschickte Adsorptionssäulen benutzt. Von den durch die Säule fließenden Gemischen werden laufend die Refraktionen des Ablaufs bestimmt. Durch Auftragen der Zahl der ccm auf der Abszisse und der Refraktion auf der Ordinate wird für jedes Gemisch eine Kennlinie gewonnen. Deren Formen hängen von der Art der Kohlenwasserstoffe und von der Füllung der Säule mit Aktivkohle oder Silikagel ab. Aus den mit Aktivkohle und mit Silikagel erhaltenen Kennlinien eines Gemisches kann auf dessen Zusammensetzung aus Paraffinen, Isoparaffinen, Olefinen, Naphthenen oder Aromaten geschlossen werden. Die Kennlinien für 10 Benzinsorten sind bestimmt und abgebildet.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Loeser, E. H. und W. D. Harkins, **Die Oberflächen von festen Stoffen. XXI.** Die aus den Adsorptionsisothermen von Heptan und Hexan folgenden Oberflächen unporöser Stoffe. (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3427, 1950). (4½ S.).

Die Adsorptionsisothermen von Heptan und Hexan an Anatas und 21 anderen anorganischen Verbindungen und Elementen wurden bei 25° bestimmt. Unter Zugrundelegung der aus Messungen von Harkins und Jura (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1362, 1944) bekannten Oberfläche des Anatas wurden aus den erhaltenen Isothermen die Oberflächen der Adsorbentien nach der BET- und der HJ-Methode berechnet. Die Zahlen stimmen gut überein und auch mit den Oberflächen, die nach der BET-Methode mit Stickstoff und mit der absoluten Methode von Harkins und Jura gefunden werden.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Marvel, C. S. und R. D. Rands jr.-Urbana, III. **Die Trennung von organischen Säuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2642, 1950). (4 S.).

Mischungen von 2—7 auf anderen Wegen schwer oder nicht trennbaren organischen Säuren können nach dem chromatographischen Verfahren der Verfasser bestimmt und quantitativ getrennt werden. Als Rohrfüllung dient Kieselsäure mit adsorbiertem Wasser. Die Säuren — es genügen 10—80 mg der Mischung — werden in Chloroform mit Butylalkohol gelöst aufgegeben. Die Eludierung erfolgt in Portionen von 100 ml mit Mischungen von Chloroform mit Butylalkohol, deren Gehalt an Butylalkohol von 0—100% zunimmt. Für jede Säure ist das „Spitzenauslaufvolumen" (peak effluent volum), d. h. das Volum des Auslaufs vom Beginn der Eludierung bis zum Maximum der Konzentration der betreffenden Säure im Auslauf eine charakteristische Größe, an der eine Säure erkannt werden kann. Es wurde für 36 Säuren bestimmt.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Kington, G. L., R. A. Beebe, M. H. Polley und W. R. Smith-Amherst, Mass., **Die Entropie adsorbierter Molekeln.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1775, 1950). (6 S.).

Die differentiellen Adsorptionswärmen von Stickstoff und Sauerstoff an Aktivkohle und Anatas werden kalorimetrisch bei 78,5° K. bestimmt. Aus diesen werden die Entropien berechnet. Sie sind unterhalb monomolekularer Bedeckung kleiner als die Entropien der kondensierten Gase in flüssiger oder fester Form bei gleicher Temperatur. Bei stärkerer Bedeckung nähern sich die Werte. Die Forderungen der BET-Theorie werden unterhalb monomolekularer Bedeckung nicht erfüllt.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Pauli, Wo.-Zürich, **Struktur und Eigenschaften von kolloidem Schwefel.** (J. Coll. Sci. **2**, 333, 1947).

Ausgehend von den Erfahrungen bei einer Anzahl hochgereinigter Sole, bei denen gezeigt worden war, daß gewisse, normalerweise unstabile Säuren stabil werden, wenn sie an Kolloide gebunden sind, und dort stabile, aufgeladene Komplexe bilden können, wird bei Schwefel-Solen durch konduktometrische Titration (mit NaOH, $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$, $La(NO_3)_3$ und $AgNO_3$) gezeigt, daß der aufladende Komplex eine starke Säure ist, die die Oberfläche der Partikelchen in erheblicher Dichte besetzt hält. Die Schwefelsole waren aus H_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ hergestellt und zu einer Reinheit von 99% elektrodialysiert und elektrodekantiert worden (= Raffo S-Sole) [M. Raffo, Kolloid-Z. **2**, 358 (1908)]. Während bei der Zugabe der zuvor genannten Ionen Ba, Cu oder La in genau gleicher Weise H-Ionen frei werden, ist diese Wasserstoffentwicklung bei der Zugabe von $AgNO_3$ außerordentlich groß; länger dauernde Einwirkung führte zur direkten Einwirkung auf Schwefel. Die stabilisierenden Säuren werden durch das Silberion unter Bildung von Ag_2S und H_2SO_4 zerstört. Im ersten Zeitraum tritt jedoch noch kein Angriff auf den Schwefel ein. Da aus einem Äquivalent Thioschwefelsäure nach länger wirkender Zugabe von $AgNO_3$ zwei, aus einem Äquivalent Polythionsäure aber drei Äquivalente H_2SO_4 gebildet werden, kann das Verhältnis von Thio- zu Polythion-Schwefelsäure im Sol festgestellt werden. Je reiner das Sol ist, umso geringer ist sein Gehalt an Polythionsäure, die nur ein Bestandteil der durch den Reinigungsprozeß entfernbaren intermizellaren Flüssigkeit ist, während die Thioschwefelsäure an die Partikelchen des Sols gebunden ist. Dies konnte auch durch Ausfrierenlassen des Sols bewiesen werden; eine solche Koagulation hoch gereinigter Sole, die praktisch nur aus Kolloidionen und Gegenionen bestehen, schließt eine „Auto-Elektrolyt-Koagulation" als Folge der hohen Konzentration des Sols und des Übereinandergreifens der Gegenionenfelder ein. Beim Behandeln der durch Ausfrierenlassen des Sols erhaltenen intermizellaren Flüssigkeit mit $AgNO_3$ wird Säure im Betrag von drei Äquivalenten entwickelt, d. h. die Flüssigkeit enthält nur Polythionsäure.

Im Gegensatz zur Wirkung des Silbers, die durch Bildung von störenden Ag_2S-Überzügen zu Komplikationen führt, ergibt die Reaktion mit Jod eindeutig begrenzte Werte für die Thioschwefel-

säure im Sol. Bei der nach 250 Stunden beendigten Reaktion wird ungefähr 25% mehr Jod verbraucht, als den entwickelten H-Ionen entspricht; d. h., dieser Überschuß reagiert mit dem Schwefel. Es ergibt sich, daß das durchschnittliche Verhältnis von $H_2S_2O_3$ zu Schwefel 1:4,2 in allen vier untersuchten, gereinigten Solen ist. Das auffallend niedrige Verhältnis des neutralen Teiles gegenüber dem aufladenden Komplex gibt eine Erklärung für die hydrophilen Eigenschaften der Schwefelsole. Da die Oberfläche der Partikelchen nicht groß genug ist, um den ermittelten Betrag an aufladendem Komplex unterzubringen, müssen die Partikelchen eine mosaikartige Struktur besitzen, in der der größere Teil der $H_2S_2O_3$ sich zwischen den Partikelchen befindet. Hiermit stimmt auch überein, daß das Kolloid-Ion eine hohe Feldstärke besitzt, die sich in kleinen Abweichungskoeffizienten selbst bei hohen Verdünnungen offenbart. Zur Frage der Entstehung des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen kolloiden Schwefels wird festgestellt, daß die zur Untersuchung herangezogenen Schwefelsole den Schwefel wahrscheinlich als kurze Molekülketten (S_8) enthalten; diese Feststellung steht in einem gewissen Gegensatz zu den von Meyer beschriebenen fadenförmigen Schwefelketten [K. H. Meyer und H. Mark, „Hochpolymere Chemie" 2. Aufl. **2,** 59 (Leipzig 1944)].

Die Untersuchungen sollen weitergeführt werden, wobei besondere Aufmerksamkeit zu richten sein wird auf 1. die Verbesserung der Elektrodekantation durch Verwendung positiv anodischer Membranen, 2. die Untersuchung auch von Selmi-Schwefelsol [Ann. chim. phys. **28,** 210 (1850)] und 3. eine Erforschung der stark oxydierenden Wirkung des Lichtes auf Schwefelsole.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Pauli, Wo.-Zürich, **Konstitution und Farbe des kolloiden Goldes.** (Helv. Chim. Acta **32,** 795 1949) (15 S.).

Hochgereinigte und konzentrierte Goldsole verdanken ihre Stabilität ausnahmslos aufladenden, ionogenen Auro-Komplexen (Chloro-, Bromo-Komplexe, auch Chloro-Hydroxo-Mischkomplexe). Die Koagulation des Goldsols, die von einem Farbumschlag von Rot in Blau begleitet ist, erwies sich als ein mehrstufiger Vorgang, der (1) aus Inaktivierung und Assoziation der Gegenionen des Einzelteilchens, (2) Wechselwirkung der verschiedenen entladenen Teilchen untereinander unter Sekundäraggregation mit Verschmelzung der Oberflächenkomplexe sowie Lockerung und Ablösung derselben und (3) typischer Disproportionierung der abgelösten Auro-Chloro-Komplexe zu Au, HCl und H ($Au Cl_4$) besteht. Der Farbumschlag von Rot in Blau erscheint dabei ausschließlich an die erste Stufe, Anlagerung eines genügenden Anteils der Gegenionen an das zugehörige Kolloidion, gebunden. Bleibt zugleich ein ausreichender Rest an freier Ladung übrig, so kommt es zur Bildung eines stabilen blauen Sols. Rückbildung der Inaktivierung und Assoziation der Gegenionen unter Zunahme ihrer Aktivität führt wiederum zurück unter Umschlag von Blau in Rot. Der Farbwechsel auf dieser ersten Stufe bleibt damit reversibel. Die Irreversibilität der Koagulation ist erst an die weiteren Stufen der Ablösung und des Zerfalls der aufladenden Komplexe geknüpft. — Einen besonderen Weg (ohne Elektrolytzusatz) zur reversiblen Anlagerung von Gegenionen und damit zum umkehrbaren Farbumschlag bildet die fortschreitende Verdichtung der Gegenionenwolke durch Entzug des wäßrigen Lösungsmittels. Bedingung bleibt dabei die Beschränkung des Vorgangs auf das Einzelteilchen unter Verhinderung der Wechselwirkung der verschiedenen Teilchen untereinander. Das letztere gelingt an hochgereinigten mit einem Minimum an Dextrin geschützten Goldsolen. Dann reicht dasselbe nur zur Bildung eines die Teilchen trennenden grobmaschigen Schutzfilms aus, der jedoch eine genügend reaktionsfähige Teilchenoberfläche frei läßt. Entzug des Lösungsmittels durch vollständiges Ausfrieren bewirkt nur Umschlag in Blau, das beim Auftauen wieder in Rot zurückschlägt. Ähnlich kommt es beim Trocknen von Mischungen reinster Goldsole mit reinster Gelatine zu Plättchen, durch die fast völlige Wasserbindung an die letztere zum Umschlag in Blau, der bei Quellung in Wasser wieder in Rot wechselt. Die Trennung der Goldteilchen wird hier durch die Gelatine vermittelt.

Diese und weitere Beispiele am Goldsol lassen sich an die von Fajans [Naturwiss. **11,** 165 (1923)] angeführten Fälle betr. der Rolle verschiedener Kationen bei der Farbvertiefung durch ihre Anlagerung an anionische Gruppen anschließen, deren Elektronenhülle für eine Deformation günstige Bedingungen aufweist. — Für das Zustandekommen der Farbe des kolloiden Goldes und ihrer Veränderungen erscheint eine Wechselwirkung der an sich farblosen ionogenen Oberflächenkomplexe mit dem Au des Teilchenkerns unerläßlich. Demgemäß ist eine strenge Begrenzung der Komplexe und der Reichweite ihrer Wirkung gegen das Innere nicht möglich. Analoge Anschauungen unter Anführung anderer einschlägiger Erfahrungen bei verschiedenen Kolloiden wurden schon früher hervorgehoben. — Die fortschreitende Farbvertiefung und Lockerung der Elektronenbahnen in der Reihe der Halogenide mit steigendem Atomgewicht bei den Goldsolen — mit reinen Bromokomplexen sind sie von vornherein blaustichig stabil, mit Jodokomplexen verlieren sie unter Bildung von elementarem Jod ihre Beständigkeit — findet sich ganz parallel bei den einfachen Kupferhalogeniden wieder.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Bartholomé, E. und H. Sachse-Heidenheim, **Katalytische Erscheinungen an Aerosolen.** (Z. Elektrochem. **53,** 326, 1949).

Bei der Untersuchung des Wechselspiels von Koagulation und chemischer Reaktion an Aerosolen am Beispiel von Ruß in Flammmengasen wird nachgewiesen, daß die scheinbare Beschleunigung der Reaktion von Ruß mit Wasserdampf durch feste nickelhaltige Kontakte nicht durch katalytische Wirkung des festen Stoffes, sondern durch Nickeldampf, der vom Kontakt ins Gas geliefert wird, verursacht wird. Der in einem Synthesegas-Generator entstehende Ruß wird mit Wasserdampf auch dann umgesetzt, wenn man Nickelsalz-, Alkali- und Erdalkalisalz-Lösungen so einbläst, daß sich diese Katalysatoren in kolloidverteiltem Zustand in den Flammgasen befinden. Es wird vermutet, daß die Wirkung der zuletzt genannten Salze auf einer Behinderung der Koagulation der Rußteilchen beruht, indem hierdurch die Reaktion zwischen Ruß und Dampf erleichtert wird.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Herzfeld, S. H., M. L. Corrin und D. Harkins, **Die Wirkung von Alkoholen und von Alkoholen und Salzen auf die kritische Mizellenkonzentration von Dodecylammoniumchlorid.** J. Phys. and Coll. Chem. **54,** 271, 1950.

Die kritische Mizellenkonzentration von Dodecylammoniumchlorid ist eine lineare Funktion der Konzentration von Alkoholen, die Kettenlängen von 2 bis 11 Kohlenstoffatomen besitzen. Bei Alkoholen mit verzweigten Ketten ist das Ausmaß der Änderung der kritischen Mizellenkonzentration geringer als bei Alkoholen mit unverzweigten Ketten. Setzt man die Logarithmen der Änderungen der kritischen Mizellenkonzentration mit der Alkoholkonzentration in Vergleich, so ergibt sich eine weitere überraschende Tatsache, indem diese in einer linearen Funktion zur Kettenlänge des Alkohols stehen; diese Gesetzmäßigkeit gilt für Alkohole mit Ketten von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bei den angestellten Versuchen muß eine experimentelle Fehlergrenze von 5% berücksichtigt werden.

Setzt man neben Alkoholen auch Salze ein, so ist im Falle wie der der kritischen Mizellenkonzentration von Dodecylammoniumchlorid festzustellen, daß die beiden Stoffgruppen sich im wesentlichen additiv verhalten. Für diese Untersuchungen wurden als Alkohole Hexanol und Decanol und als Salz Kaliumchlorid verwendet.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Typische Eigenschaften

Harkins, W. D., R. Mittelmann und M. L. Corrin, **Solubilisationsarten in Lösungen von langkettigen kolloiden Elektrolyten.** (J. Phys. Coll. Chem. **53,** 1350, 1949).

Durch irreguläre Reflexion von Röntgenstrahlen wird gezeigt, daß Solubilisation nichtpolarer Substanzen im nichtpolaren Inneren von Mizellen und von polar-nichtpolaren Molekülen in der gleichen Orientierung und Position wie die Seifenmoleküle erfolgt. Die Durchmesser von Seifenmizellen sind unabhängig von der Seifenkonzentration, sie vergrößern sich jedoch mit der Länge der Seifenmoleküle und mit der Solubilisation eines Kohlenwasserstoffs; so konnten für Äthylbenzol und Normal-Hexan in 0,33 m Kaliumlaurinsulfonat Vergrößerungen des Mizellendurchmessers von 11,2 Å und 11,4 Å gemessen werden. Alkohole erniedrigen die kritische Mizellen-Konzentration, aber sie vergrößern nicht deren Durchmesser sondern verringern ihn bis zu 6 Å bei hohen Seifenkonzentrationen. Bei einigen Farbstoffen konnte Solubilisation durch Adsorption festgestellt werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Jellinek, H. H. G. - Lyons Laboratories, Hammersmith, **Größenverteilung von Emulsionen.** (J. Soc. Chem. Ind. **69,** 225, 1950). (4½ S.).

Die mathematischen Zusammenhänge zwischen den Verteilungsfunktionen (Teilchengröße, Volumen, Oberfläche) und den verschiedenen Mittelwerten werden eingehend behandelt. Die wesentlichen Beziehungen werden übersichtlich zusammengestellt; auf die praktische Anwendung wird eingegangen. Eine von Rossi für Emulsionen angegebene Verteilungsfunktion, die auf dem Boltzmannschen Satz beruht, wird diskutiert. An Hand der vorangehend gewonnenen Formeln werden aus dieser Beziehung weitere Verteilungsfunktionen und Mittelwerte abgeleitet.

Leugering (Kelheim/D.)

Pattle, R. E., **Schaumprüfung. I. Art und Weise der Wirkung von Schaumverhütungsmitteln.** (J. Soc. Chem. Ind. **69,** 363, 1950). **II. Mechanismus der Schaumzerstörung und Volumen dynamischer Schäume.** (J. Soc. Chem. Ind. **69,** 368, 1950).

I. An vier verschiedenen Schaumgattungen, die durch wäßrige Lösungen von 1. 1% Natriumoleat, 2. 0,1% Saponin, 3. 0,05% Eialbumin und 4. 3% Pepton erzeugt worden waren, wurde die Wirkung verschiedener Anti-Schaummittel überprüft, wobei auch die Fähigkeit, sich auf der schäumenden Flüssigkeit zu verbreiten, in Betracht gezogen wurde. Ihre Wirkung beruht auf ihrer Oberflächenaktivität und ihrer Fähigkeit, nicht schäumende Oberflächen zu bilden, wobei sie sich im Schaum lösen oder sich in Form eines Films über den Schaum legen. Gegenwart polarer Gruppen begünstigt schaumzerstörende Wirkung, Erniedrigung der Oberflächenspannung begünstigt die Ausbreitung. Die Wechselbeziehung zwischen Schaumzerstörung und Ausbreitung des Antischaummittels wurde bestätigt. Eine Flüssigkeit ist selbst dann als Antischaummittel brauchbar, wenn sie mit der schäumenden Flüssigkeit mischbar ist.

II. Beim Hindurchsprudeln von Luft durch schäumende Flüssigkeiten erfolgt die Zerstörung des Schaums durch Vereinigung der Blasen innerhalb des Schaumkörpers und durch ihr Zerplatzen an der Oberfläche. Es wurden die Grenzfälle studiert, bei denen der eine oder andere Vorgang besonders vorherrscht. Auch wurde auf Fälle Rücksicht genommen, bei denen die Verdampfung der Flüssigkeit eine gewisse Rolle spielt. Das Zerplatzen der Blasen ist auf die höhere Konzentration der schaumzerstörenden Substanz auf der äußersten Oberfläche des Schaums zurückzuführen. Kleine Mengen Alkohol erhöhen das Schaumvermögen hochmolekularer Lösungen, doch gibt es auch Ausnahmen. Der Einfluß der Gasgeschwindigkeit ist von Fall zu Fall verschieden. Entgegen dem Befund von J. J. Bikerman [Trans. Faraday Soc. **34,** 634 (1938)] wurde gefunden, daß bei Schäumen, die durch Blasenvereinigung zerstört werden (V = Schaumvolumen, W = Gasgeschwindigkeit) V/W mit steigendem W fällt, in Schäumen, deren Zerstörung durch Zerplatzen der Blasen an der Oberfläche erfolgt, V/W mit steigendem W ebenfalls ansteigt. Nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis kann das Schaumvolumen mit Bestimmtheit nicht vorausgesagt werden.

Steiner (Dachau)

Newing, N. J., **Thermodynamische Studien über Silikone in Benzollösung.** (Trans. Far. Soc. **46,** 613, 1950). (7¾ S.).

Es wird die relative Dampfdruckerniedrigung in einer Apparatur nach Gee und Treloar gemessen und die Mischungswärme in einem Kalorimeter bestimmt. Aus den Meßdaten werden die thermodynamischen Funktionen berechnet. Während sich die Verdünnungswärme nicht nach der Theorie der regulären Lösungen darstellen läßt, gelingt dies bei der Verdünnungsentropie nach der Statistik von Miller besser. Die Ergebnisse zeigen, daß ΔH^0 positiv und ΔS^0 größer als ideal ist. Man kann vielleicht annehmen (worauf auch Oberflächenspannungsmessungen hindeuten), daß die Silikonmoleküle flüssig in Form einer Wendel geknäuelt sind, in Benzollösungen sich aber strecken und eine bewegliche Kette bilden.

H. Lang (Mannheim)

Burcik, E. J.-Norman, Oklahoma, **Die Bedeutung der Geschwindigkeit der Erniedrigung der Oberflächenspannung beim Schäumen.** (J. Coll. Sci. **5**, 421, 1950). (14¾ S.).

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht bezügl. der Oberflächenspannung einer oberflächenaktive Substanzen enthaltenden Fl. einstellt, ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die Stabilität eines aus der Fl. gebildeten Schaumes. — Die Geschwindigkeit der Oberflächenspannungs-Erniedrigung (I) wird mittels der Methode des schwingenden Strahls an Lösungen von Na-Laurat, Na-Dodezylsulfat und Na-Oleat in Wasser gemessen. Ferner wird die Stabilität der Schäume (II) gemessen. Für Na-Laurat wächst I mit steigender Konzentration. Für Na-Dodezylsulfat ist I jeweils größer als für Na-Laurat. — Zusatz von NaCl erhöht I im Falle des Na-Laurats, während der Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung nur im Bereich geringer Konzentrationen merklich verändert wird. (Abnahme). Bei einer bestimmten Konzentration weist II ein Maximum auf (Ausnahme: Na-Oleat). Die Oberflächenviskosität der Lösungen unterscheidet sich nicht von der des reinen Wassers. — Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert. Als Bedingung für große Schaumstabilität wird gefunden: 1. Geringe Oberflächenspannung im Vergleich mit dem reinen Lösungsmittel, 2. mäßiger Wert für I und 3. hohe Viskosität bzw. Oberflächenviskosität.

Leugering (Kelheim/D.)

Turner, C. F. und A. van Hook-Worcester, Mass., **Der Einfluß von Ultraschallbestrahlung auf die Bildung von kolloidem Schwefel und Eis.** (J. Coll. Sci. **5**, 315, 1950). (2 S.).

Niederfrequente Schallwellen ausreichender Energie beschleunigen die Keimbildung und damit die Koagulation von Schwefelsolen bzw. die Kristallisation von unterkühltem Wasser auch in den Fällen, in denen hochfrequenter Ultraschall unwirksam ist oder sogar hemmend wirkt.

H. Corte (Mannheim)

Kuhn, H.-Basel, **Viskosität, Sedimentation und Diffusion von Fadenmolekülen in Lösung, bestimmt aus Experimenten an Großmodellen.** (J. Coll. Sci. **5**, 331, 1950). (17 S.).

Die vor allem von W. Kuhn durchgeführte hydrodynamische Betrachtungsweise der Transporterscheinungen in Lösungen von Fadenmolekülen läßt nach dem hydrodynamischen Ähnlichkeitstheorem den Schluß zu, daß die Kräfte, die in Experimenten mit geometrisch ähnlichen Molekülmodellen auftreten, einfache Funktionen des Vergrößerungsfaktors sind. In der vorliegenden Arbeit werden die bisherigen Untersuchungen an Drahtmodellen von Fadenmolekülen zusammengefaßt. Insbesondere werden Ausdrücke für den Reibungswiderstand gegenüber Translations- und Rotationsbewegung in einer viskosen Flüssigkeit gewonnen und aus den Experimenten auch die Ausdrücke für die Sedimentationskonstante, die Diffusionskonstante und die Viskositätszahl abgeleitet. Sie stimmen einerseits mit den experimentellen Ergebnissen an hochpolymeren Lösungen, andererseits prinzipiell mit den Gleichungen der neueren Theorien von Debye und Bueche sowie Kirkwood und Riseman überein.

H. Corte (Mannheim)

Bamford, C. H. und H. Tompa, **Die Theorie der Koazervation.** (Trans. Far. Soc. **46**, 310, 1950). (6 S.).

Der Begriff Koazervation wurde von Bungenberg de Jong und Kruyt eingeführt. Hierunter versteht man die Erscheinung, daß eine kolloide Lösung sich in 2 Phasen trennt, wenn bestimmte Bedingungen vorliegen. Charakteristisch dabei ist, daß die eine Phase sehr verdünnt ist und die andere aus fast reinem Lösungsmittel besteht. Es wird auf die Koazervation in Nicht-Elektrolytlösungen die statistische Theorie hochpolymerer Lösungen angewandt. Die Entmischungskurven Florys für binäre Lösungen zeigen bei hohen Polymerisationsgraden in der Nähe des kritischen Punktes ein Verhalten, das die Koazervation zu beschreiben vermag. Für ein ternäres System Zelluloseazetat-Chloroform-Äthylalkohol wird das Entmischungsdiagramm berechnet und mit Resultaten Dobrys verglichen. An einem Phasendiagramm für 2 Polymere und 1 Lösungsmittel wird gezeigt, daß nur in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes die Trennung in 2 verdünnte Lösungsphasen, sonst aber in eine flüssige und in eine „gequollene Phase", erfolgt.

H. Lang (Mannheim)

VI. Hochpolymere Stoffe

d) Elastomere und Weichmacher

Baader, Th.-Hannover, **Die Prüfung der Verarbeitungseigenschaften von Kautschuk mit Hilfe des Deformationsmeßgerätes** (Bauart Continental). (Kautschuk und Gummi **1950**, H. 5—10 J (20 S.).

Die Arbeit berichtet über langjährige Messungen der Verformbarkeit von Elastomeren mit Hilfe des obengenannten Gerätes. Nach Ansicht des Verfassers muß die Leistung eines Plastizitätsmeßgerätes über die des in den USA üblichen Mooney-Viskosimeters hinausgehen, um Anhaltspunkte über die Verarbeitbarkeitseigenschaften einer Mischung zu gewinnen. Obgenanntes Defo-Gerät gestattet neben dem Verformungswiderstand (DH) auch den elastischen Anteil (DE) zu messen. Durch zahlreiche weiter ausgeführte Beispiele wurde bewiesen, daß das DH durch die bekannten Abbauverfahren nahezu beliebig einstellbar ist, und daß sich das DE weitgehend einer direkten Beeinflussung dabei entzieht; ferner daß die Verformungseigenschaften verschieden stark von der Temperatur beeinflußt werden bei verschiedenen Elastomeren. Das DH ist jedoch ziemlich einheitlich bei allen von der Temperatur abhängig, während das DE dabei wieder obgenanntes Verhalten zeigte. Dieses unterschiedliche Verhalten der Elastomeren wurde auf konstitutionelle Verschiedenheiten zurückgeführt. Ferner wurde mit den Defoprüfungen der Einfluß von Abbau, Arbeitswärme und Zugabe von Zusätzen untersucht. Auf die Bedeutung der Arbeitswärme für die Wirksamkeit der vulkanisationsbeeinflussenden Zusätze wird hingewiesen. Es wird gezeigt, daß das DE auch den Vulkanisationsbeginn anzeigt, selbst wenn das DH infolge der Erwärmung noch abfällt. Der Verfasser vertritt im Resumee die Auffassung, daß, um ein vollständiges Bild vom Verarbeitungsverhalten einer Mischung zu erhalten, man das Verhalten des Rohstoffes, seine Beeinflussung durch Wärmeabbau sowie die Aufnahme von Füllstoffen und Vulkanisationshilfsstoffen kennen lernen müsse und deshalb eine einzelne Messung nicht ausreicht. Die unter obgenannten verschiedenen

Voraussetzungen erhaltenen Werte von DH und DE sind vielmehr nach Auffassung des Verfassers allein imstande, ein zutreffendes und vollständiges Bild der Verarbeitbarkeitseigenschaften des betreffenden Elastomeren bzw. der Elastomerenmischung zu geben. Da die Defoprüfung bis zu etwa 200°C Materialtemperatur durchführbar ist, wurde das neue Gerät auch mit Erfolg bei der Prüfung der diesbezüglichen Eigenschaften der aushärtbaren Kunststoffe bzw. Zwischenprodukte benützt.

E. Höß (Aachen)

Nolle A. W.-Acoustics Labor., Massach. Inst. Techn. Cambridge, Mass. **Dynamisch mechanische Meßmethoden für gummiähnliche Stoffe.** (J. appl. Phys. **19,** 753, 1948).

Beschrieben werden 5 Meßmethoden zur Bestimmung des komplexen dynamischen Youngmoduls als Funktion von Temperatur und Frequenz im Bereich von maximal —60° bis 100°C und 0,1 bis 10^5 Hz. Da der dyn. Youngmodul außerdem noch von der stat. Vorspannung abhängt, muß dies in Rechnung gesetzt werden. Der dyn. Youngmodul wird also noch auf eine definierte statische Vorspannung bezogen (differentieller dyn. Youngmodul). Dieser ist komplex, Zerlegung wie üblich. Gearbeitet wird bei allen Methoden mit harmonischen Verformungen möglichst kleiner Amplitude. 1. Der Schwingbalken-Oszillator: Es werden Frequenz und Dämpfungsdekrement der freien, gedämpften, mechanischen Schwingungen eines Bändchens mit Metallbalken als zusätzliche träge Masse gemessen. Bringt man an dem Schwingbalken eine in das Feld eines Hufeisenmagneten ragende Spule an, die man mit niederfrequentem Wechselstrom erregt, so führt das System erzwungene Schwingungen aus, deren Resonanzfrequenz und Bandbreite beobachtet werden. Frequenzbereich 0,1 bis 80 Hz. — 2. Die Vibrationsmethode. Gummibändchen in geeigneter Weise in den Kopf eines mit niederfrequentem Wechselstrom von 10 bis 500 Hz betriebenen Schallplattenschreibers eingespannt. Beobachtet werden Resonanzfrequenz und Bandbreite der stehenden Wellen. Messungen sind nur unterhalb der Eigenresonanz des Schreibers möglich, die bei 600 Hz lag. — 3. Messung der Fortpflanzung von Longitudinalwellen in dünnen Schnüren. Gummischnur auf der einen Seite in den Kopf eines Phonographen eingespannt, am anderen Ende über eine Rolle mit Gewichten belastet. Die vom Phonographen emittierten Schallwellen werden von einem piezoelektrischen Tonabnehmer, der die Schnur berührt und langsam an dieser vorbeigeführt wird, empfangen. Über eine entsprechende elektrische Schaltung werden Amplitude und Phasenlage der empfangenen Wellen als Funktion des Abstandes Sender-Empfänger registriert. Frequenzber.: 1 bis 50 kHz. — 4. Messung der Resonanz von Longitudinalwellen in dünnen Gummischnüren. Bei genügend geringer Dämpfung können sich auf einer zwischen einem Phonographen- und Tonabnehmerkopf aufgespannten Gummischnur stehende Wellen ausbilden, wenn die Erregerfrequenz zur Probenlänge passend gewählt wird. Beobachtet werden Resonanzfrequenz und Bandbreite, sowie die Ordnung der stehenden Wellen. Frequenzber.: 60 bis 300 Hz. — 5. Die Magnetostriktionsmethode. Beobachtet wird die Änderung der Resonanzfrequenz und der Bandbreite, wenn eine scheibenförmige Gummiprobe zwischen einen magnetostriktiv erregten Metallstab und, zur Anpassung des mechanischen Widerstandes der Probe an den des Metalls, einen zweiten Metallstab von halber Länge des ersteren gepreßt wird. Frequenzbereich 10 bis etwas über 100 kHz.

Alle Meßmethoden sind durchgerechnet, passende Probendimensionen sowie die Anwendungsgrenzen und Fehlerabschätzungen werden angegeben. Meist mehr als 2% Unsicherheit der Modulwerte.

O. Broens (Marburg/L)

Nolle, A. W. - Acoustics Labor., Massach. Inst. Techn. Cambridge, Mass. **Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften gummiartiger Stoffe.** (J. Polymer Sci. **5,** 1, 1950).

Mit den im voraufgehenden Ref. beschriebenen Methoden wird der diff. dyn. Youngmodul verschiedener gummiartiger Stoffe (Naturgummi, Buna-N, Butylgummi, Neopren und GR-S) bestimmt. Zur Ermittlung der oberen Frequenzgrenze des Moduls werden Geschwindigkeit und Dämpfung von Ultraschall-Kompressionswellen in den Proben bestimmt. Der Realteil des komplexen diff. dyn. Youngmoduls nimmt stets mit steigender Frequenz und sinkender Temperatur zu, erreicht aber bei hohen Frequenzen und tiefen Temperaturen endliche Höchstwerte. Er variiert über mindestens 6 Dekaden in der Frequenz. Der Verlustwinkel ist groß über den Teilen der Temperatur-Frequenzebene, über denen der Realteil einen großen Gradienten hat. Der reziproke komplexe Youngmodul (Geschmeidigkeit) verhält sich ähnlich wie die komplexe Dielektrizitätskonstante. In beiden Fällen weist der breite Frequenzbereich, über den sich die Dispersion erstreckt, auf eine entsprechend breite Verteilung vieler Relaxationsmechanismen über den Frequenzbereich hin. Entsprechend dieser Analogie zeigte sich, daß die Daten der Geschmeidigkeit in der komplexen Ebene mit Hilfe des Colebogens angenähert dargestellt werden können. Bei Stoffen, die bei sehr niedrigen Frequenzen (0,15 bis 88 Hz) und Temperaturen zwischen 0 und 80° C keine Dispersion zeigen (Natur- und Butylgummi), steigt der Realteil des Moduls mit Erhöhung der Temperatur an. Das entspricht der kinetischen Theorie der Gummielastizität. Bei Temperaturen unter 0° C und Frequenzen über 100 Hz steigt auch bei diesen Stoffen der Realteil des Moduls bei Temperaturerniedrigung an. — Ferner berechnen sich die Aktivierungsenergien für Fließprozesse von Molekülsegmenten bei Buna-N-Vulkanisaten und bei Naturgummi zu 30 bzw. 10 kcal/Mol. (Die fließenden Molekülsegmente enthalten etwa 25 bzw. 9 monomere Einheiten). Weiter wurde versucht, ein Relaxationsspektrum für Buna-N-Vulkanisate aufzustellen. Dazu wurde eine Verteilungsfunktion über den Beitrag der einzelnen Frequenzbereiche zum Realteil des Moduls in Form einer kernsymmetrischen Integralgleichung abgeleitet, deren Umkehrung und Anwendung auf die nach niedrigsten und höchsten Frequenzen sinnvoll extrapolierte Darstellung $E = f(\omega)$, wie sie sich aus den Meßwerten ergibt, das Relaxationsspektrum liefert. Das Spektrum erstreckt sich über mindestens 10 Dekaden in der Frequenz und hat ein Maximum bei etwa 10^8 Hz. — Der Einfluß zusätzlicher Parameter, wie Vorspannung, Vulkanisation und Füllstoffgehalt, ist ebenfalls diskutiert.

O. Broens (Marburg/L.)

van Amerongen, G. J., C. Koningsberger und G. Salomon-Delft, Holland, **Chlorierung von Naturkautschuk. I. u. II.**, (J. Polymer Sci. **5** 639, 653, 1950). (26 S.).

Als eines der Mittel zur Aufklärung der Chlorierung bedienten sich dabei die Autoren der Reaktion der Chlorierungsprodukte mit Anilin bei 100° C (Anilintest). Das diesbezügliche Verhalten von Modellsubstanzen bekannter Konstitution wurde damit verglichen, wobei festgestellt wurde, daß Allyl- und tertiäre Chlorbindungen dabei besonders rasch und vollständig zerstört wurden, R—C°H — C°•CH_3 — R und — C°H — CH_2 — C°H —CH_2 — (wo ° an C gebund. Cl-Atom bedeutet) dagegen wurden nur wenig angegriffen, ebenso Chlorkautschuk optimaler Stabilität (65% Cl-Gehalt). Niedrigere und höhere Chlorierungsstufen hingegen zeigten eine leichte Chlorabspaltbarkeit. — Bei der Untersuchung ungenügend chlorierter Produkte erwiesen sich diese als völlig inhomogen auch bei Chlorierung unter optimalen Bedingungen. Es wurde gefunden, daß die Reaktion des Chlors auf NK eine momentane ist. Die Chlorierung unter Druck erbrachte eine wesentliche Zeitersparnis, sonst aber dieselben Produkte mit optimaler Stabilität bei ca. 65—67 % Cl. Bei der Chlorierung von gelöstem NK in flüssigem Cl_2 wurden ebenfalls keine anderen Produkte erhalten. Wurde fester NK mit flüssigem Cl_2 behandelt, trat zunächst eine starke Quellung auf. Die Chlorierung ergab bei niedrigen Temperaturen ungenügend chlorierte Produkte. Bei höheren Temperaturen wurden unter höherem Druck stabile, gut chlorierte Produkte erhalten, jedoch bestand bei dieser Methode die Gefahr von Verkohlung durch zu heftige Reaktion.

Der Beginn der Reaktion zwischen NK und Cl_2 konnte durch Verfolgung der HCl-Bildung einwandfrei als Substitution an der Allyl-Stelle des Isopren-Elementes erwiesen werden. Mit fortschreitender Reaktion tritt dann auch Addition ein. An Modellversuchen wurde festgestellt, daß die erste Reaktion schon bei tiefer Temperatur und mit großer Geschwindigkeit verläuft. Daraus und aus dem Versagen von Initiatoren von Kettenreaktionen und Inhibitoren derselben wird auf einen ionenartigen Verlauf der Reaktion geschlossen mit intermediär auftretenden Carboniumionen und Verschiebung der Doppelbindung. Andere Autoren (Bloomfield, Staudinger) schließen aus Jodzahlbestimmungen bzw. Viskositätsmessungen auf eintretende Cyclisierung. Erfolgt die Cl-Zufuhr nur langsam, kann außer der anfänglichen Substitution nebenher noch eine Addition von HCl erfolgen. Eine Cyclisierung ist nach Ansicht der Verfasser sicher beim Arbeiten bei erhöhten Temperaturen zu gewärtigen.

Im 2. Teil wird gezeigt, wie mit Hilfe von SO_2Cl_2 stabile Chlorierungsprodukte niedrigeren Cl-Gehaltes erhalten werden können. Da gefunden wurde, daß die natürlichen Verunreinigungen des NK sehr stören, wurde die leicht zugängliche kristallisierte hochgereinigte Guttapercha als Modellsubstanz verwendet. Bei Einwirkung des SO_2Cl_2 wirkten Peroxyde und UV-Licht dabei sehr stark beschleunigend. In allen Fällen enthielten die bei niedriger Temp. erhaltenen Produkte nur wenig mit Anilin abspaltbares Cl, das demnach vorwiegend additiv gebunden sein muß. Diese Reaktion wurde daher als eine durch Peroxyde beeinflußbare Kettenreaktion gedeutet. Inhibitoren (Reduktionsmittel) verhinderten die Reaktion weitgehend oder ergaben bei erhöhter Temperatur Substitution mit leicht abspaltbarem Cl. Zahlreiche Amine, Nitrosokörper, NO-Gas und selbstverständlich auch die N-haltigen NK-Begleitstoffe bewirken ebenfalls, daß die Reaktion vorwiegend substitutiv verläuft. Hochgereinigter Kautschuk hingegen lieferte fast dieselben Ergebnisse wie die reine Guttapercha. Auch Peroxyde vermögen nicht den schädlichen Einfluß der N-haltigen Verunreinigungen aufzuheben, weil diese die Kettenreaktion an einem Punkte abzubrechen imstande sind. Hingegen konnten in Gegenwart von UV-Licht in der Kälte aus ungereinigtem Crepe stabile Produkte erhalten werden. Desgleichen vermochten auch organische Hydroperoxyde diesen schädlichen Einfluß aufzuheben und stabile Produkte zu liefern. — Bei der Einwirkung des SO_2Cl_2 zeigten die erhaltenen Produkte Neigung zum Gelieren. Es wurden Methoden mitgeteilt, diesem Übelstand zu begegnen. Außer der Chlorierung von Polyisoprenen mit SO_2Cl_2 wurde auch Kautschukhydrochlorid (Pliofilm) mit Cl_2-Gas behandelt, wobei Licht und UV einen stark fördernden Einfluß hatten. Anders als bei der direkten NK-Chlorierung wurden jedoch hier bereits bei 51—53% Cl optimal stabile Produkte erhalten. Als Formulierung hierfür wurde [— CH_2 — C°(CH_3) — C°H — CH_2 —]$_n$ vorgeschlagen. Als weitere Stabilitätsprüfung wurde noch der sogenannte „Wassertest" eingeführt: Erhitzen mit H_2O 17^h bei 100° C, der in vielen Fällen mit dem Anilintest nicht ganz streng parallel verlief. — Bei der Prüfung der mechanischen Festigkeit zeigte ein additiv mit SO_2Cl_2 gechlortes Produkt mit 27% Cl nach dem Vulkanisieren bei 110° C eine Reißfestigkeit von 181 kg/cm², eine Dehnung von 365% und eine Quellbarkeit in Hexan von nur 45%. Produkte mit höherem Cl-Gehalt (38%) sind thermoplastisch und ergaben eine Reißfestigkeit von 480 kg/cm², 850 kg/cm² an Biegefestigkeit. Der Erweichungspunkt liegt um 90° C. Produkte mit 45—52% Cl besitzen bekanntlich gute filmbildende Eigenschaften.

E. Höß (Aachen)

van Amerongen, G. J. - Rubber-Stichting, Delft, Holland, **Die Sulfonierung des Naturkautschuks.** (Rev. Gén. Caoutch. **27,** 731, 1950). (1¼ Seiten).

Durch Sulfonierung einer 4proz. benzolischen Lösung von Kautschuk mit 25 Vol. % SO_3 bei Gegenwart von Ag- oder $LiNO_3$, N_2O_3, HNO_3, $NaNO_2$ oder Diazoaminobenzol bez. organischen Superoxyden als Katalysator erhält man bei 0° und einer Reaktionsdauer von wenigen Minuten Sulfone von verschiedenem S-Gehalt. Sie sind bei 5% S noch elastisch, nehmen mit zunehmendem S-Gehalt zuerst Leder-, dann Hornstruktur an und werden schließlich hart und brüchig. Die Produkte sind unlöslich, nicht thermoplastisch, in organischen Lösungsmitteln nicht quellbar, aber in konz. H_2SO und konz. HNO_3 löslich und aus diesen Lösungen mit Wasser fällbar.

Steiner (Dachau)

Thirion, P., **Oberflächenaktive Verbindungen in der Latex-Industrie.** (Kautschuk und Gummi **3,** 40, 1950). (1½ S.).

Kurze Besprechung der chemischen Klassifizierung und der Wirkung der in der Latex-Industrie verwendeten oberflächenaktiven Verbindungen.

Peters (Hagen)

Kalbanowskaja, A. S., P. A. Rehbinder und O. I. Lukjanowa-Moskau, **Einfluß der Füllmittel und oberflächenaktiven Substanzen auf die Deformationseigenschaften von Kautschuksungen.** (Kolloid. Shurnal **12,** 20, 1950, russ.).

Bei der bis zu 8—10% der Volumerfüllung möglichen Zugabe von Ruß, aktivem SiO_2 oder ZnO zur 15 proz. Lösung von Butadienkautschuk in Xylol tritt bei einer bestimmten Volumerfüllung (5% für Ruß, 7% für SiO_2, 9% für ZnO) eine mit der Elastizitätsgrenze übereinstimmende Fließgrenze auf. Im System entsteht eine räumliche Struktur mit einer bestimmten statischen Stabilität. Ein Teil der Makromoleküle erwirbt bei der Adsorption an den Teilchen des Füllmittels einen größeren Modul. Die Konfigurationsmöglichkeiten werden verringert und die irreversible Verschiebung der einzelnen Kettenmoleküle verhindert. Die elastisch-viskosen Konstanten E_1, E_2, η_1, η_2 erfahren einen gleichen Anstieg mit der Konzentrationszunahme des Füllmittels. Die Aktivität des Füllmittels ist gekennzeichnet durch die Fähigkeit, bei geringer Volumerfüllung eine maximale Zunahme der elastisch-viskosen Konstanten zu bewirken, verbunden mit einer Fließgrenze. Hierin folgt SiO_2 in weitem Abstand nach Ruß, während ZnO inaktiv ist. Dies entspricht ihrer Reihenfolge in der Praxis. In der 15 proz. Kautschuklösung mit 5,2% ZnO bewirken geringe Mengen Stearinsäure eine starke Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, so daß sie sich der Lösung mit Ruß von derselben Volumerfüllung nähert. Oberhalb 2—3% Stearinsäure wird das Deformationsverhalten der Kautschuklösung nicht mehr verändert. Dies entspricht der Grenzsättigung der adsorbierten Stearinsäuremoleküle, wodurch eine Molekülbildung zwischen Füllmittel und Kautschuklösung zustande kommt. Geringe Mengen von Stearinsäure, Benzidin, Azobenzol, Sebazinsäure und Butylamin bewirken in der 15 proz. Kautschuklösung in Xylol eine starke Änderung der elastisch-viskosen Konstanten. Die Relaxationsviskosität η_1 wird durch Stearinsäure (bis ca. 0,1%) gesenkt und erreicht beim Anstieg bei 1% Stearinsäure den Wert der Ausgangslösung. Momentaner Elastizitätsmodul E_1, Elastizitätsmodul E_2 und elastische Viskosität η_2 werden nicht verändert. Bei Sebazinsäure geht die η_1-Kurve bei ca. 0,1% durch ein Minimum und erreicht etwas später als bei Stearinsäure den ursprünglichen Wert. E_2 und η_2 gehen unterhalb 0,1% durch ein Maximum und erreichen bei 0,5% den Ausgangswert. E_1 wird durch Sebazinsäure nicht verändert. Butylamin bewirkt eine starke Senkung von E_2 und η_1 und ist ohne Einfluß auf E_1 und η_2. Bei Benzidin steigen E_1, E_2 und η_2 proportional der Benzidinmenge an, während η_1 wenig abnimmt. Bei 0,05—0,1% Azobenzol steigen E_1 und η_2 an, η_1 nimmt ab. Bei weiterer Azobenzolzugabe bleiben sie unverändert. Dieses Verhalten der Kautschuklösungen bei Zugabe oberflächenaktiver Stoffe zeigt die Unzulänglichkeit ihrer Charakterisierung allein durch die Strukturviskosität. Lebtag (Berlin)

Kalbanowskaja, A. S. und P. A. Rehbinder-Moskau, **Untersuchung der elastisch-viskosen Eigenschaften von Kautschuklösungen.** (Kolloid. Shurnal **12,** 194, 1950, russ.).

Aus der Untersuchung an 2—20 proz. Lösungen von natürlichem und Butadienkautschuk in Benzol und Xylol bei verschiedenen konstanten Belastungen ergibt sich, daß die elastisch-viskosen Eigenschaften der Kautschuklösungen ausreichend durch vier invariante Größen charakterisiert sind, die im Bereich nicht zu großer Deformationsgeschwindigkeiten von den Gefäßkonstanten und der angelegten Schubspannung unabhängig sind. Diese Größen sind: E_1 — bedingter Momentanmodul der Elastizität, E_2 — Elastizitätsmodul, η_1 — wahre oder Relaxationsviskosität, η_2 — Viskosität der elastischen Deformation. Die sofort nach der Belastung (nach τ_0) auftretende vollständig reversible Deformation führt zur Vorstellung von E_1. Die direkten Relaxationsmessungen ergeben, daß die Perioden der wahren Relaxation ca. 1 Stunde betragen und während der Ablesung der Deformation kein Fließen eintritt. Die innerhalb $\tau \lesssim \tau_0 =$ 1 Sekunde auftretende Deformation wird zum Unterschied von der gleichzeitig mit dem Fließen auftretenden langsamen elastischen Deformation als E_1 bezeichnet. Die Relaxationsviskosität stellt den maximalen Grenzwert der im stationären Strom im Wolarowitsch-Viskosimeter ermittelten effektiven Viskosität dar. Er wird bei genügend geringer Geschwindigkeit erhalten, wo das Deformationsverhalten der Lösung nicht durch die Orientierungseffekte gestört wird, die eine Abhängigkeit der Viskosität von der Schubspannung bedingen. Für das Verhalten der Lösung bei großer Deformationsgeschwindigkeit ist neben den vier genannten Größen die Abhängigkeit der effektiven Viskosität im stationären Strom von der Schubgeschwindigkeit im gewöhnlichen Viskosimeter untersucht worden. Die mechanischen Eigenschaften der Kautschuklösungen können durch das kombinierte Maxwell-Kelvin-Modell beschrieben werden. E_1 entspricht dem Modul der Maxwell-Feder, E_2 dem der Kelvin-Feder; η_1 der Viskosität des Maxwell-Kolbens, η_2 dem Kelvin-Kolben. Dieses Modell entspricht dem Grenzfall des Modells von Kargin-Slonimski für die linearen Polymeren. Mit der Konzentrationszunahme steigen E_1, E_2, η_1 und η_2 sowohl beim natürlichen als auch beim synthetischen Kautschuk in gleicher Weise an. Beim natürlichen Kautschuk ist dieser Anstieg größer und tritt bei geringerer Konzentration ein. Bei Temperaturanstieg nehmen alle 4 Größen ab. E_2 gehorcht hierbei einem linearen, η_1 und η_2 einem Exponentialgesetz. Die Konzentrationszunahme der Kautschuklösung führt zur erhöhten inner- und zwischenmolekularen Wechselwirkung, zur erhöhten Starrheit des Systems und Abnahme der möglichen energetisch gleichwertigen Konfigurationen. Das Gegenteil tritt bei Temperaturerhöhung ein, wodurch die Momentanreaktion der Makromoleküle erleichtert wird. Die Abnahme von η_1 und η_2 erfolgt ungefähr nach dem Gesetz der Temperaturabnahme der Viskosität reiner Flüssigkeiten. Lebtag (Berlin)

Behre, I. und A. Andresen-Hamburg, **Kolloidchemische Betrachtungen über Kautschukmischungen.** (Kautschuk und Gummi **3,** 239, 1950, 6 Seiten).

Das Verhalten der verschiedenen Kautschukhilfsstoffe im Dispersionsmittel Kautschuk beim Misch- und Dispersionsvorgang wird vom Standpunkt des Kolloidchemikers dargestellt: Die Rolle des Schwefels beim Mischen und Vulkanisieren, die peptisierende Wirkung der Beschleuniger, das Verhalten der Füllstoffe und ihre Wechselwirkung mit Verteilern (Stearinsäure für Ruß, Wasser für helle, hydrophile Füllstoffe), der pH-Wert und die Beschleunigeradsorption werden besprochen. Peters (Hagen)

Pinazzi, G., **Zellkautschuk.** Ein neues vom Latex ausgehendes Herstellungsverfahren. (Rev. gén. Caoutch. **27,** 725, 1950). (5½ S.).

Latex, der die üblichen Vulkanisationszusätze enthält, wird mit einem Blähmittel (am besten 1,5% Dinitrosopentamethylentetramin) und einem tensionsaktiven Stabilisator (am besten 0,2% Vulcastab LS der I. C. I.) in eine Hohlform gebracht, von der nur ein Teil ausgefüllt, deren restlicher Teil für die Ausdehnung reserviert bleibt. Der Stabilisator verhindert vorzeitige Verfestigung der Masse vor Bildung der Hohlräume während der Vulkanisation. Der Einfluß der Blähmittel und Stabilisatoren, des Wassergehalts und der Temperatur wird durch Versuche bestimmt, die Eigenschaften des Endproduktes beschrieben und mit Schwammkautschuk anderer Herstellungsverfahren verglichen.

Steiner (Dachau)

le Beau, D. S.-East St. Louis, Ill., **Regeneriermittel für Naturgummi und Kunstkautschuk. I. Solventnaphtha.** (Rubber Age **68,** 49, 1950). (7 S.).

Es wird hier über Regenerierversuche an Schrott von NK-Laufflächen und GR-S Schläuchen mit einzelnen aus Solventnaphtha von Steinkohlenteer und Petroleum erhaltenen chemischen Individuen berichtet. Dabei wurde festgestellt, daß die zur Autoxydation (Peroxydbildung) befähigten ungesättigten Kohlenwasserstoffe Styrol, Inden und Dizyklopentadien die besten Regeneriereffekte ergaben, die gesättigten Kwst. Toluol, Xylol usw. hingegen nur schlechte. Dies wurde mit geringen Autoxydationswirkungen (Peroxydbildung) in Zusammenhang gebracht, denn wenn obige Kwst. lange der Autoxydation vorher ausgesetzt waren und nur mehr eine geringe Jodzahl hatten, war der Regenereffekt ebenfalls schlecht. Die genannten Kohlenwasserstoffe hatten jedoch auf den rohen NK keine plastifizierende Wirkung, und es gelten obige Zusammenhänge auch hier nicht, auch sollten nach Ansicht des Verfassers keinerlei Schlüsse auf weitere, hier nicht erwähnte Kohlenwasserstoffe gezogen werden.

E. Höss (Aachen)

Herstellung von Schaumgummi. Eine Übersicht über Herstellungsmethoden, neue Maschinen und Entwicklung der Schaumgummi-Industrie (Gummi und Asbest **4,** 6, 1951). (3¼ S.).

Nach Definition des Begriffes Schaumgummi und Aufzählung seiner Vorteile sowie seiner Abgrenzung gegen Schwammgummi wird eine Übersicht über die Herstellung der Ansätze zunächst mit Natur-Latex gegeben. Diese Ansätze werden etwa wie Schlagsahne im sogenannten „Schlagverfahren" innig mit Luft vermischt nach einer Vorbehandlung des Latex, die in einer „Reifung" desselben besteht. Danach werden Geliermittel, z. B. Natriumsilikofluorid, und die Vulkanisiermittel zugesetzt und die Platten bei ca. 100° C geheizt. Die Abweichungen von dieser Verfahrensweise in der Praxis werden kurz gestreift. Danach wird die auf dem Gebiet der Latices der synthetischen Elastomeren (GR-S u. Neopren-Typen) geleistete Entwicklungsarbeit der Kriegsjahre beschrieben. Schließlich wird die Übereinstimmung zwischen Verwendungszweck und Herstellungsverfahren kurz gestreift und die wirtschaftliche Entwicklung dieses neuen Industriezweiges und dessen Zukunftsaussichten angedeutet.

E. Höß (Aachen)

Boonstra, B. B. S. T. und G. J. van Veersen-Delft, Holl., **Zyklokautschuk als verstärkender Füllstoff.** (Rubber Age **68,** 57, 1950). (3 S.).

Nach Bezugnahme auf eine Vorarbeit von Thies über den Einfluß des Zyklokautschuks auf die mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten wird die Vorgeschichte und die praktische Bedeutung des Problems umrissen. Die Verfasser verbessern die bisher übliche Art der Vermischung von Kautschuk mit Zyklokautschuk, die neben sehr hohem Energieverbrauch beim Einmischen Mangel an Gleichmäßigkeit der Mischung und andere Nachteile mit sich bringt, dadurch, daß sie die beiden Polymeren als Latices in feinverteilter Form vermischen. Die so erhaltenen Mischungen wurden durch Eintrocknen in Felle verwandelt, danach vulkanisiert und die Vulkanisate geprüft. An Mischungsreihen mit steigendem Zyklo-Gehalt wurde gezeigt, daß Reißfestigkeit, Dehnung und Elastizität abnehmen, während Härte, Steifigkeit und Dauerverformung zunehmen. Die Zunahme des Moduls (300%) kann praktisch von großem Vorteil sein (Verarbeitbarkeit von Gummifäden auf Textilmaschinen). Die Alterungseigenschaften (Bierer-Davis) von zyklohaltigen Mischungen zeigten gegenüber denen mit Ruß als Füllstoff hergestellten eine sehr deutliche Verbesserung. Verglichen mit gewöhnlicher Lauffläche nmischung ist die zyklohaltige Mischung mit begrenztem Zyklogehalt hochelastisch und dabei sehr stramm. Die Strammheit (Struktur) wurde durch wiederholte Dehnung weniger vermindert als bei Rußmischungen. Aus den Versuchen ergab sich, daß Zyklokautschuk als Füllstoff entweder nur geringe oder aber eine sehr starke strukturaufbauende Eigenschaft hat. Auf die Notwendigkeit weiterer reifentechnischer Versuche wird verwiesen angesichts der unbestreitbaren Vorteile des Füllstoffes vor den rein anorganischen und Rußfüllstoffen. Bemerkenswert ist noch, daß aus Synthesekautschuk hergestellter Zyklokautschuk fast die gleichen Eigenschaften hat wie der aus NK hergestellte.

E. Höß (Aachen)

Wood, J. W. und R. J. Fanning, **Schnellextraktion der Harze aus Chilte- und Guayule-Kautschuken.** (Rubber Age **68,** 195, 1950). (3 S.).

Arbeit aus der Kriegszeit; genannte Kautschuksorten haben einen sehr hohen Gehalt an azetonextrahierbaren Bestandteilen, hauptsächlich Harzen (Chilte 52%, Guayule 19,4%). Die zur Extraktion benutzte Apparatur bestand aus einem beheizbaren Laborkneter, der von Azetonkondensat durchflossen wurde, das seinerseits aus einem dampfbeheizten Kolben abdestilliert wurde und in diesen nach dem Prinzip der Soxhletextraktion zurückfloß, wobei die Flügel des Kneters in Aktion gesetzt wurden. Es zeigte sich, daß durch das Kneten die Extraktion ganz entscheidend abgekürzt werden konnte gegenüber selbst optimalen Extraktionsbedingungen bei ruhendem Extraktionsgut. Die so extrahierten Kautschukproben ergaben mit steigender Extraktionszeit, d. h. fallendem Gehalt an Extrahierbarem, steigende Reißfestigkeit der Vulkanisate, wobei es sich zeigte, daß die stundenlange Mastikation unter Luftabschluß im Kneter unter dem Azeton ohne jeden nachteiligen Einfluß auf die Festigkeit der Vulkanisate war. Entharzter Chilte- war erheblich stärker als solcher Guayule-Kautschuk.

E. Höß (Aachen)

Graig, D., A. E. Juve und W. L. Davidson-Brecksville, Ohio, **Vulkanisation von extrahiertem Kautschuk mit Tetramethylthiuramdisulfid. I.** (J. Polymer Sci. **5**, 709, 1950). (9½ S.).

Gegenstand der hiermit beginnenden Reihe von Arbeiten ist die Vulkanisation von azetonextrahiertem NK mit obgenanntem Beschleuniger (TMTD) vorzugsweise ohne Schwefelzusatz. Der Hauptzweck dabei war die dann in den späteren Arbeiten zu besprechende Isolierung und Identifizierung der dabei auftretenden Reaktionsprodukte mit den modernsten Methoden von Kurzwegdestillation und radioaktiven tracers. Danach wurde die Zusammensetzung und Herkunft der hier zur Verwendung kommenden Materialien einschließlich der radioaktiven tracers angegeben. Hierauf wurden einleitend die Ergebnisse der bisher auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten diskutiert. — Als Ergebnis der vorbereitenden ersten Teilarbeit sei mitgeteilt: Um mit Zinkoxyd bei TMTD-beschleunigten Mischungen Aktivierung zu erzielen, müssen mindestens 1,5% vorhanden sein. Bei Anwendung der exzessiv hohen TMTD-Menge von 10 Tl. auf 100 NK ist dies allerdings nicht nötig. ZnS wirkt ebenfalls als Aktivator. Größere Mengen von Tetramethylthiurammonosulfid wirken hingegen desaktivierend und verzögernd, da sie selbst S zu binden vermögen. Zinkdimethyldithiocarbamat, das bei Anwendung von ZnO als Aktivator von TMTD zu erwarten ist, beeinflußt dagegen kaum die Vulkanisation, ebensowenig wie Dimethylammoniumdimethyldithiocarbamat, gleichfalls ein Umsetzungsprodukt von TMTD. Palmitinsäure hatte einen nur geringfügigen aktivierenden Einfluß bei diesen Mischungen, etwas mehr hingegen Zinkpalmitat.

E. Höß (Aachen)

Bimmerman, H. G. und R. E. Shrader-Wilmington Del., **Mischungsverhalten von gegen Petroleumgase beständigen Neoprenprodukten.** (Rubber Age **68**, 183, 1950) (4 S.).

Die Arbeit wurde zwecks Ermittlung von Prüfbedingungen für Neoprenmischungen durchgeführt, die beim Betrieb von Ölbohrtürmen verwendet werden sollen. Dabei traten bei der Beanspruchung der Neoprenteile schwere Schäden auf, die offenbar nicht allein durch die Einwirkung des Öls entstanden sein konnten, sondern zusammen mit den durch die immer größer werdenden Bohrtiefen auftretenden hohen Temperaturen und Gasdrucke von Petroleumgasen (z. B. Methan) verursacht sein mußten. Es wurden also in Anlehnung an die strengen Betriebsbedingungen eine ganze Reihe von Neoprenmischungen in Öl bei 150°C unter 50 Atü Methandruck 48h lang geprüft. Dabei zeigten die ansonst gegen heißes Öl beständigen Mischungen schwere Zerstörungen durch das plötzliche Expandieren des gelösten Methans. Die niedriggefüllten Mischungen zeigten dabei sämtlich die schwersten Zerstörungen. Von den andern Füllstoffen erwiesen sich Mica als völlig ungeeignet, Kaolin nur wenig besser, erheblich besser Kalziumsilikat und ganz ausgezeichnet höhere Füllungsgrade mit aktiver Kieselsäure (Aerosil-Type), welche alle Füllstoffe bei weitem übertraf durch die Beständigkeit, die sie allen Mischungen bei diesen sehr scharfen Prüfbedingungen verlieh. Wurde die Prüftemperatur auf 100°C erniedrigt, zeigten auch die Rußmischungen bessere Ergebnisse.

E. Höß (Aachen)

Konrad, E.-Leverkusen, **Über die Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland.** (Angew. Chem. **62**, 491, 1950). (5 S.).

Es wird ein Überblick über die Vorgeschichte, die Entwicklung der Vorprodukte und der Polymerisationsverfahren und schließlich der technischen Großproduktion gegeben, die im Kriege zum Buna S 3 führte. Sodann wird die Nachkriegsentwicklung in den USA skizziert, die rein chemische Seite des Problems vom derzeitigen Stand des Wissens aus erläutert und werden weitere Möglichkeiten aufgezeigt. Schließlich wurde in einer kurzen Würdigung der Leistungen der Pioniere und Förderer des jetzt so jäh unterbrochenen Aufbauwerkes gedacht.

E. Höss (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe,

Wall, F. T., R. E. Florin und C. J. Delbecq-Urbana, **Mischpolymerisation in Emulsion.** (J. amer. chem. Soc. **72**, 4769, 1950). (3 S.).

Zum Studium des Mechanismus der Emulsionspolymerisation wurden die Mischpolymerisation und Löslichkeit von Styrol (M_1) und Methacrylsäuremethylester (M_2) untersucht. Die Mischpolymerisation wurde in Emulsion und in Lösung (Benzol) bei 35° mit 3 verschiedenen Monomerenverhältnissen durchgeführt und die Zusammensetzung der Mischpolymerisate bestimmt. Daraus wurden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten in Benzol, $r_1 = 0{,}5 \pm 0{,}02$ und $r_2 = 0{,}44 \pm 0{,}02$, und in Emulsion, $r_1' = 0{,}56 \pm 0{,}02$ und $r_2 = 0{,}5 \pm 0{,}02$ errechnet. (Die entsprechenden Werte für die Blockpolymerisation bei 35° sind nach Lewis u. a.: $r_1'' = 0{,}485$ und $r_2'' = 0{,}43$). Die Verteilungskoeffizienten der Monomeren zwischen öliger und wäßriger Phase bzw. Seifenmizellen wurden bestimmt: $K_w = (M_1/M_2)$ wäßrige Phase $/(M_1/M_2)$ ölige Phase $= 0{,}02$; K_m (Mizelle/ölige Phase) = ca. 0,7 (M_1-Molenbruch in öliger Phase = 0,2) bis ca. 0,45 (Molenbruch 0,9). Auf Grund dieser Daten wird über den Ort der Polymerisationsreaktion in Emulsion diskutiert. Bei einer Reaktion in der wäßrigen Phase müßten $r_1' = r_1 K_w = 0{,}01$ und $r_2' = r_2/K_w = 22$ und in den Mizellen $r_1' = 0{,}35$ und $r_2' = 0{,}63$ sein. Die gefundenen Werte entsprechen aber eher einer Polymerisation in „öliger Phase" und führen daher zu dem Schluß, daß die Polymerisation nach ihrem Start in den Mizellen in der Hauptsache in gequollenen Polymerisat/Monomeren-Teilchen, entsprechend der Theorie von Harkins, abläuft. Versuche mit äußerst geringem Umsatz gaben eine gewisse Bestätigung dieser Annahme, führten jedoch nicht zu den theoretischen Werten. (UV-Absorptionsspektrum von Methakrylsäuremethylester in Alkohol).

Schäff (Frankfurt/M.)

Carr, C. W., I. M. Kolthoff, E. J. Meehan und R. J. Stenberg-Minneapolis, **Untersuchung der Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol (75/25) als Funktion der Menge und Art des verwendeten Emulgators. I. Polymerisationen mit handelsüblichen und reinen Seifen.** (J. Polymer Sci. **5**, 191, 1950). (10 S.). **II. Polymerisationen mit Fettsäureseifen, Harzseifen und verschiedenen, synthetischen Emulgatoren.** (J. Polymer. Sci. **5**, 201 (1950).

I. Die Polymerisationen wurden nach dem üblichen GR-S-Rezept ausgeführt: 75 (Gewichtsteile) Butadien, 25 Styrol, 5 Emulgator, 0,5 n-Dodezyl-

merkaptan, 0,3 Kaliumpersulfat, 180 Wasser. Es wurde gefunden, daß Linol- oder Linolensäure in handelsüblichen Seifen als Verzögerer und nicht als Inhibitoren wirken, da sie keine Induktionsperiode zeigen, sondern die stündliche Umsatzgeschwindigkeit proportional zu ihrer Menge verzögern. Linoleat verzögert auch dann, wenn statt primärer tertiäre Merkaptane als Regler verwendet werden. Verunreinigungen in handelsüblichen Seifen, wie Tocopherol oder Lezithin, in relativ kleinen Mengen haben keinen Einfluß. Nur große Mengen Tocopherol vermindern infolge einer Induktionsperiode den Umsatz, wobei dieser später normal wird (Inhibitor). Reines Kaliumpalmitat oder -Stearat und Natriumoleat ergeben alle den gleichen Umsatz. Die Jodzahl spielt also keine Rolle. Wenn Fettsäuren, die Linolsäure (oder Linolensäure) enthalten, partiell bis zum Verschwinden des Linoleats hydriert wurden, werden die gleichen Werte wie bei reinen Seifen erhalten. Ferner wurden die Umsatzgeschwindigkeiten polymerer Seifen aus Sojabohnen-, Fisch- bzw. Leinöl untersucht. Diese sind im GR-S-Ansatz anstelle von gewöhnlichen, fettsauren Seifen ungeeignet.

II. Die beim üblichen GR-S-Ansatz in der Regel verwendeten, handelsüblichen Seifen mit 16 bzw. 18 C-Atomen zeigen keinen Unterschied in der Umsatzgeschwindigkeit. Bei Natrium- und Kaliumseifen aus Myristin-, Laurin- oder Caprinsäure nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit bis ca. 20% Umsatz in dieser Reihenfolge ab. Dann wird die gleiche Geschwindigkeit wie bei C_{16}- und C_{18}-Seifen erreicht. Bei keinem synthetischen Emulgator, auch nicht bei Zusatz von Natriumkarbonat oder Borax als Puffer, wird die Geschwindigkeit der C_{18}-Seifen erhalten. Disproportionierte Harzseifen zeigen in der Regel bis 20% Umsatz geringere und anschließend etwa gleiche Umsatzwerte wie Fettsäureseifen. Reines Natriumsalz der Tetrahydroabietinsäure ergibt etwa die gleichen Umsätze wie Fettsäureseifen (nach 14 Stunden ca. 85%). Der Umsatz mit Natriumdehydroabietat beträgt ca. 78% und mit Natriumdihydroabietat ca. 58% nach 14 Stunden.

Schäff (Frankfurt/M.)

Kolthoff, I. M., W. J. Dale u. I. K. Miller-Minneapolis, **Kaliumferrizyanid-Diazothioäther-Merkaptan-Rezeptur für die Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol. III. Bestimmung von p-Methoxyphenyldiazothio-(2-naphthyl)-äther.** (J. Polymer Sci. **5**, 667, 1950). (5 S.).

Verf. beschreiben eine Methode zur Bestimmung von p-Methoxyphenyldiazothio-(2-naphthyl)-äther (MDN) in benzolischer Lösung und im Latex. MDN wird in ammoniakalischer Lösung hydrolytisch gespalten und kann daher wie Merkaptane mit Silbernitrat amperometrisch titriert werden. In Gegenwart von Merkaptanen ergibt diese Titration die Summe von MDN und Merkaptan. Wenn das Diazoniumbruchstück des MDN mit β-Naphthol in basischer Lösung zum Farbstoff 1-(p-Methoxyphenylazo)-2-naphthol gekuppelt wird, läßt sich MDN spektrophotometrisch bestimmen. Ein empirischer Korrekturfaktor berücksichtigt den Verlust des während der Farbstoffbildung zersetzten MDN. Die Genauigkeit der kolorimetrischen Methode beträgt in Benzol ca. 1% und ca. 2% im Latex.

Schäff (Frankfurt/M.)

O'Hara, J. B. und C. F. Prutton-Cleveland, Ohio. **Heterogenes System für die Polymerisation von Vinylchlorid.** (J. Polymer Sci. **5**, 673, 1950). (13 S.).

Die Verfasser beschreiben Versuche über die von Heuer aufgefundene Polymerisation von Vinylchlorid „in der Gasphase" (A. P. 2 179 040 — I. G.). Vinylchlorid wurde bei 40—56° durch eine 0,2—4 proz. wäßrige Kaliumpersulfatlösung gasförmig bei Normaldruck bzw. geringem Überdruck geleitet und der Einfluß der Zeit, Gasgeschwindigkeit, Katalysatorkonzentration, Temperatur und des Druckes auf den Umsatz untersucht. Der Polymerisationsverlauf zeigt eine mehrstündige Induktionsperiode und dann eine Periode konstanter Reaktionsgeschwindigkeit, bis die Lösung an Katalysator verarmt. Die dabei erhaltenen Vinylchloriddispersionen sind sehr stabil, jedoch weisen die ausgefällten Produkte einen verhältnismäßig niedrigen Polymerisationsgrad auf. Auf Grund der Versuche wird angenommen, daß es sich hier um eine Art Lösungspolymerisation des in Wasser gelösten Vinylchlorids handelt, wobei möglicherweise auch der Grenzfläche Gas/Wasser eine gewisse Bedeutung zukommt.

Schäff (Frankfurt/M.)

Breitenbach, J. W. und H. P. Frank-Wien, **Über inhomogene Polymerisate.** (Mh. Chem. **78**, 293, 1948). (2 S.).

Bei Mischpolymerisation von p-Divinylbenzol mit Styrol entstehen in einem engen Konzentrationsbereich inhomogene, undurchsichtige Polymerisate. Diese praktisch bereits unlöslichen Massen wirken für darin gequollenes Styrol als Polymerisationskeime, wobei bei niederen Temperaturen (20°) die Polymerisationsgeschwindigkeit größer ist als bei hohen Temperaturen (130°). Die durch das inhomogene Mischpolymerisat ausgelöste Polymerisation kann noch beschleunigt werden durch geringe Zusätze von Divinylbenzol. Das in dieser Weise polymerisierte Styrol zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft, daß es nicht löslich ist, sondern, bei niederen Temperaturen hergestellt, ähnliches Quellungsverhalten aufweist wie der „Keim". Bei hoher Temperatur hergestellt hat es eine erhöhte Quellbarkeit entsprechend der hier bereits in stärkerem Maße stattfindenden homogenen thermischen Polymerisation des Styrols.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Donnally, L. H., **Molekül-Zahl und Verteilung im Gleichgewicht linearer Kondensations-Polymerer.** (J. phys. coll. Chem. **53**, 1187, 1949). (2 Seiten).

Von Mark [„The chemistry of large molecules" S. 13 (New York 1943)] wurde gezeigt, daß im Falle eines Polykondensations-Gleichgewichts das Ausmaß der Reaktion (p) mit dem Betrag an Monomeren am Anfang (N_0) und der Konstanten für das Polykondensationsgleichgewicht (K) in folgendem Zusammenhang steht: $(1-p)^2\ N_0/p = K$. Es wird nun eine Methode erläutert, nach der die Konstante des Polymerisationsgleichgewichts für lineare Kondensationspolymere errechnet werden kann, wenn der Gesamtbetrag an Monomeren und der Gleichgewichtsbetrag an Monomeren bekannt sind. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten kann die Konzentration jedes einzelnen Polymeren errechnet werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Burnett, J. D. und H. W. Melville-Birmingham, **Die Photopolymerisation von Vinylidenchlorid.** 1. und 2. Teil. (Trans. Faraday Soc. **46**, 976, 1950). (20 S.).

Die Photopolymerisation von Vinylidenchlorid in flüssiger Phase und in Zyklohexanlösung wurde im Wellenlängenbereich von 2800—5500 Å bei 15, 25 und 35° untersucht. Die Polymerisation geht nach einem typischen Radikalkettenmechanismus vor sich. Der Kettenabbruch erfolgt durch Wechselwirkung zweier wachsender Ketten; zwischen einer Disproportionierung oder Rekombination kann jedoch nicht entschieden werden. Bei Versuchsbedingungen mit fast vollständiger Lichtabsorption besteht zwischen dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Logarithmus der Monomerenkonzentration eine lineare Beziehung (bei 12,4 , 5,77 bzw. 1,51 Mol/l beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25° 20,5 , 11,3 bzw. $2{,}28 \cdot 10^{-3}$ Mol $\cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$; Intensitätsexponent $n = 0{,}5$). Die Polymerisation wird durch Benzochinon verzögert, z. B. bei $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l um 67,8% und bei $21{,}1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l um 96,78%. Das Verhältnis der reziproken Geschwindigkeit zur Chinon-Konzentration ist konstant ca. 6; n = 1,0. Chinon wirkt als Kettenabbrecher. Dagegen zeigen Versuche mit Hydrochinon (n = ca. 0,45), daß dieses ebenfalls verzögert, aber entweder infolge Mischpolymerisation oder Kettenübertragung. Aus der Geschwindigkeit des Benzochinonverbrauchs wurde die Kettenlänge angenähert bestimmt; sie beträgt ca. 120 gegenüber 480 bei der normalen Polymerisation ($5{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Benzochinon bei 25°). Mit Sauerstoff gesättigtes Vinylidenchlorid polymerisiert ca. 15% schneller als reines Vinylidenchlorid; dabei findet eine Mischpolymerisation, wahrscheinlich über das Vinylidenchloridperoxyd, statt. Messungen der Viskositätszahl $[\eta]$ in heißem Trichlorbenzol bestätigen, daß bei der Vinylidenchloridpolymerisation keine Kettenübertragungsreaktion stattfindet; es gilt $[\eta] = KM^{\alpha}$ ($K = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0{,}7$). Bei 122° tritt thermischer Abbau des Polymerisats ein, und zwar nimmt das Molekulargewicht nach 1 Stunde um ca. 27% ab. Die Lebensdauer der Radikale wurde mittels rotierenden Sektors bei 15° zu 12,4 sec., bei 25° zu 4,5 sec. und bei 35° zu 1,3 sec. bestimmt. Bei 25° betragen die Geschwindigkeitskonstanten für die Startreaktion $3{,}48 \cdot 10^{7}$, für die Wachstumsreaktion 8,60 und für die Abbruchreaktion $1{,}75 \cdot 10^{5}$ l $\cdot$ Mol$^{-1} \cdot$ sec^{-1}. Während diese Werte mit denen ähnlicher Polymerisationen anderer Monomerer vergleichbar sind, werden abnormal hohe Werte für die Aktivierungsenergien und temperaturunabhängige Faktoren gefunden. Diese Ergebnisse werden erörtert und zur Tatsache in Beziehung gebracht, daß das Polymere in nichtgequollenem Zustand im Monomeren ausfällt, d. h. Wachstum und Abbruch sind heterogene Reaktionen. Andererseits überrascht aber die Übereinstimmung obiger Befunde mit denen bei vollkommen homogenen Prozessen.

Schäff (Frankfurt/M.)

Doak, K. W.-Passaic, N. J., **Mischpolymerisation von Azetylenderivaten mit Olefinen. Verzögerung durch Azetylenradikale.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4681, 1950). (5 S.).

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 und r_2 wurden für die Mischpolymerisation von Phenylazetylen, Diphenylazetylen, Hexin-1 und Hexen-1 mit Akrylnitril (M_1) bzw. Akrylsäuremethylester (M_1') bestimmt. Verf. ermittelte bei M_1 mit Phenylazetylen: $r_1 = 0{,}26$; $r_2 = 0{,}33$, mit Diphenylazetylen: 13,6; 0, mit Hexin-1 : 5,4; 0 mit Hexen-1: 12,2; 0 und bei M_1' mit Phenylazetylen: 0,62: 0,27, mit Diphenylazetylen: 55; 0, mit Hexin-1: 11,2; 0, mit Hexen-1: 8,5; 0. Die Reaktionsfähigkeit der Azetylene mit M_1- und M_1'-Radikalen fällt in der Reihenfolge: Phenylazetylen > Hexin-1 > Diphenylazetylen. Phenylazetylen zeigt weniger als $^1/_3$ der Reaktionsfähigkeit des Styrols gegenüber M_1- und M_1'-Radikalen; Hexin-1 und Hexen-1 haben etwa die gleiche Reaktionsfähigkeit. Hexin-1 scheint ein besserer Elektronendonator als Hexen-1 zu sein. Die Befunde werden erörtert. Ferner wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Styrol/Phenylazetylen-Mischung als Funktion der Konzentration des Katalysators (1-Azobis-1-zyklohexankarbonitril) untersucht und die Beziehung: Geschwindigkeit (Gew.-Proz / Std.) = $K_1 \sqrt{C} + K_2 C$ gefunden (C = Katalysatorkonzentration in Mol/l). Theoretische Betrachtungen über die Kinetik lassen vermuten, daß Phenylazetylenradikale entweder durch Mischpolymerisation oder Kettenübertragung gebildet werden; diese Radikale verlängern aber die kinetische Kette nur sehr schwer, sondern erstreben eine Reaktion untereinander, wodurch eine Verzögerung bewirkt wird. Die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Styrol/Diphenylazetylen-Mischung und von M_1' mit 20 Mol-% Phenylazetylen ist proportional $\sqrt{C}$.

Schäff (Frankfurt/M.)

Alfrey, T. jr., J. Bohrer, H. Haas und C. Lewis-Brooklyn, N. Y., **Experimentelle Untersuchung der Mischpolymerisation. IV. Mitteilung.** (J. Polymer Sci. **5**, 719, 1950). (7 S.).

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten r_1 und r_2 wurden bei 14 Monomerenpaaren bestimmt, und zwar für Vinylidenchlorid/Inden, o-Chlorstyrol/Inden, Vinylidenchlorid/Cumarin, Vinylidenchlorid/Methakrylsäure, o-Chlorstyrol/Methakrylsäure, Methakrylsäuremethylester/2-Vinylpyridin, Vinylazetat/2-Vinylpyridin, Methakrylsäuremethylester/α-Chlorakrylsäuremethylester, Akrylnitril/α-Chlorakrylsäuremethylester, Vinylchlorid/tert.-Butyläthylen, Vinylazetat / 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen, Vinylazetat/Akrylnitril, Vinylchlorid/Maleinsäurediäthylester, Styrol/Hexachlorbutadien. Die Reinpolymerisation von Inden wurde bestätigt. Inden inhibiert die Polymerisation von Vinylidenchlorid sehr stark. Cumarin verhält sich bei der Vinylidenchloridpolymerisation wie ein inertes Verdünnungsmittel. Die Karbonylgruppe bewirkt größere Reaktionsfähigkeit als die Karbomethoxylgruppe. Die 2-Pyridylgruppe verhält sich wie die Styrylgruppe. Die Doppelbindung von α-Chlorakrylsäuremethylester ist etwas reaktionsfähiger und positiver als die von Methakrylsäuremethylester. Tert.-Butyläthylen polymerisiert selbst nicht und inhibiert die Polymerisation von Vinylchlorid. 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen bzw. Maleinsäurediäthylester ergeben — wahrscheinlich aus sterischen Gründen — keine Polymerisate, mischpolymerisieren aber mit anderen Monomeren. Akrylnitril ist viel reaktionsfähiger als Vinylazetat. Hexachlorbutadien reagiert nicht.

Schäff (Frankfurt/M.)

Schoenberg, M. D. J. Riseman und F. R. Eirich-Brooklyn, N. Y., **Auslöschwinkel, Viskositätszahlen und Molekulargewichte von Polystyrol-Lösungen.** (J. Coll. Sci. **5**, 393, 1950). ($10^1/_2$ S.).

In Ergänzung früherer Messungen wurden an Polystyrolfraktionen Messungen der Strömungsdoppelbrechung sowie Viskositätsbestimmungen durchgeführt. Nach einer kurzen Diskussion der Theorie der Strömungsdoppelbrechung wird eine empirische Beziehung zwischen Auslöschwinkel χ und Rotationsdiffusionskonstante D_r vorgeschlagen:

$$\text{tang } 2\chi = m \cdot D_r/q$$

(q = Geschwindigkeitsgradient; m, eine empirische Zahl, hat im vorliegenden Fall den Wert 2). — Die erhaltenen Rotationsdiffusionskonstanten stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie von Kirkwood-Riseman, wenn man die Parameter b u. ζ aus Messungen der Viskositätszahl sowie der Sedimentationskonstanten berechnet. — Ebenfalls stimmt der berechnete mittlere Abstand der Molekülenden mit den aus Lichtstreuungs-, Viskositäts- und Sedimentationsmessungen ermittelten Werten überein, während die nach der Kuhnschen Theorie der Strömungsdoppelbrechung errechneten Zahlen abweichen. — Die Bestimmung der Rotationsdiffusionskonstanten und der Viskositätszahl ermöglicht nach der Kirkwood-Risemanschen Theorie eine Absolutberechnung des Molekulargewichtes, was besonders im Gebiet großer Molekulargewichte von Vorteil sein kann.

Leugering (Kelheim/D.)

Breitenbach, J. W., H. Preußler und H. Karlinger-Wien, **Über die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate** (Mh. Chem. **80**, 150, 1949). (2 S.).

Es werden weitere Beobachtungen über die „Keimwirkung" inhomogener Mischpolymerisate aus p-Divinylbenzol und Styrol auf die Polymerisation von Styrol und anderen Monomeren mitgeteilt. Die Wachstumsfähigkeit der Keime in Styrol bleibt erhalten, sowohl nach starkem Abkühlen (-180°), als auch nach längerem Erhitzen (bis 260°) derselben. Typische Inhibitoren für die Monomeren verzögern auch stark das Wachstum der Keime, woraus geschlossen wird, daß die Primärreaktion des Wachstums hauptsächlich im Monomeren und nicht im Keim erfolgt.

W. Trautvetter (Troisdorf)

f) Besondere Eigenschaften

Bawn, C. E. H., R. F. J. Freeman und A. R. Kamaliddin, **I. Hochpolymere Lösungen. Dampfdruck von Polystyrollösungen.** (Trans. Far. Soc. **46**, 677, 1950). ($7^1/_2$ S.). II. **Der osmotische Druck von Polystyrollösungen.** (Trans. Far. Soc. **46**, 862, 1950). ($10^1/_2$ S.). **III. Die Beziehung zwischen „intrinsic viscosity" und Molekulargewicht für Polystyrol-Fraktionen in Benzol, Toluol, Chloroform, Äthylbenzol und Methyläthylketon.** (Trans.) Far. Soc. **46**, 1107, 1950). ($5^1/_2$ S.). IV. **Die „intrinsic viscosity"-Molekulargewichtsbeziehung in gemischten Lösungsmitteln.** (Trans. Far. Soc. **46**, 1112, 1950) ($8^1/_2$ S.).

I. Es werden die Technik und die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen von Polystyrol in Toluol (25, 60, 80° C) und Methyläthylketon (25 u. 70° C) mitgeteilt. Aus den Meßdaten wird die Verdünnungsenthalpie und -entropie berechnet. Die Verdünnungsenthalpie von Polystyrol in Toluol ist Null, die in Methyläthylketon ist gering und wird auf etwa 20 kal/Mol geschätzt. Die Ergebnisse werden mit denen der Theorien von Huggins und Miller verglichen, bei welchen jeder Gitterplatz entweder von einem Lösungsmittelmolekül oder einem Segment besetzt ist. Die Anpassung an die Theorie von Huggins gelingt teilweise, wenn man eine Konstante empirisch bestimmt.

II. In einem modifizierten Mead-Fuoss-Osmometer wurde der osmotische Druck von 10 Polystyrolfraktionen in Toluol und 4 Fraktionen in Methyläthylketon bei 25° gemessen. Bei der Auftragung des Quotienten aus dem osmotischen Druck und der Konzentration π/c gegen die Konzentration c ergab sich eine schwach gekrümmte Kurve. Man konnte die Ergebnisse durch $\pi/c = A + Bc + Cc^2$ darstellen. Der Koeffizient C war praktisch vom Polymerisationsgrad unabhängig, während sich B umgekehrt proportional zu dem Polymerisationsgrad verhielt. Die gefundenen Molekulargewichte lagen zwischen 72000 und 1800000. Zimms Theorie sagte eine Abhängigkeit des Koeffizienten B vom Molekulargewicht voraus. B hängt mit der Kettenbeweglichkeit zusammen.

III. Die bisher in der Literatur angegebenen Beziehungen zwischen der „intransic viscosity" $[\eta]$ und dem Molekulargewicht M schließen sich teils an die Formel von Staudinger, teils an eine Gleichung $[\eta] = KM^a$ mit den konstanten, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel variierenden Größen K u. a an. Die Angaben der verschiedenen Autoren streuen sehr. Den Grund dafür sehen die Verfasser im Auftreten von Verzweigungen und in der Verwendung uneinheitlicher, nicht scharf fraktionierter Produkte, bei denen der Unterschied zwischen dem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes (aus der Zähigkeitsmessung) und dem Zahlenmittel (aus einer osmotischen Molekulargewichtsbestimmung) von Einfluß ist. — Die unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln gemessenen „intrinsic viscosities" und osmotisch gemessenen Molekulargewichte (70000 — 1800000) in Benzol, Toluol, Chloroform, Äthylbenzol und Methyläthylketon werden mitgeteilt. — Die „intrinsic viscosities" in verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich zueinander in eine einfache Beziehung setzen bei Kenntnis der K- u. a-Werte, die sich für je ein Lösungsmittel als unabhängig vom Polymerisationsgrad erweisen. Es besteht zwischen den K u. a verschiedener Lösungsmittel eine näherungsweise lineare Beziehung.

IV. Von 5 Polystyrolfraktionen, deren Molekulargewicht zwischen 72000 und 1600000 liegt, wird die „intrinsic viscosity" in Toluol-Heptan- und Toluol-Methylalkoholgemischen bestimmt. Wenn man in dem Lösungsmittelgemisch den Anteil des Fällungsmittels (Heptan bzw. Methylalkohol) erhöht, fällt die „intrinsic viscosity" $[\eta]$. Für jede Zusammensetzung des Lösungsmittels läßt sich eine Beziehung $[\eta] = K \cdot M^a$ (M Molekulargewicht, K u. a Konstanten) angeben. Die Beziehung zwischen K und a läßt sich durch eine einfache Kurve beschreiben. Es wird $[\eta]$ für die Zusammensetzung der Mischung im Fällungspunkt extrapoliert. a nimmt in diesem Punkte sowohl bei Toluol-Heptan als auch bei Toluol-Methylalkohol den Wert ½ an. Die Ergebnisse werden nach den Theorien von Debye-Bueche und Kirkwood-Riseman ausgewertet. Beide Theorien liefern einen Exponenten a, der vom Molekulargewicht abhängt. Eine graphische Auftragung zeigt, daß die veränderlichen a-Werte der Theorie von

dem experimentell gefundenen konstanten α-Wert nicht stark abweichen. Unter Zugrundelegung eines mittleren Molekulargewichtes wird das mittlere Quadrat der Entfernung der Kettenenden und die effektive Bindungslänge b (ein Maß der Knäuelung) des Fadenmoleküls errechnet. b nimmt bei konstantem Molekulargewicht ab, d. h. die Knäuelung nimmt zu, wenn man Fällungsmittel zusetzt, und erreicht bei der Ausfällung einen von der Natur des Lösungsmittelgemisches unabhängigen Wert. H. Lang (Mannheim)

Melville, H. W. und A. J. R. Murray-Birmingham, **Der Abbau von Polymeren mittels Ultraschall.** (Trans. Far. Soc. **46**, 996, 1950). (13 S.).

Verf. untersuchten den Abbau von Polymethakrylsäuremethylester bzw. Polystyrol in verdünnten Benzol- bzw. Toluol-Lösungen mit Hilfe von Ultraschall (213 kHz. Intensität $6 \cdot 10^6$ erg/sec · cm²) unter Bedingungen, bei welchen keine Kavitation eintrat. Dabei geht der Abbau viel langsamer vor sich als in Gegenwart von Kavitation. Ferner wurden Versuche mit verschiedenen Schallintensitäten und in Anwesenheit von Luft, Sauerstoff oder Stickstoff bei Atmosphärendruck und im Vakuum durchgeführt. In Sauerstoff ist der Abbau etwas langsamer. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß echte Kettenspaltung vorliegt. Methakrylsäuremethylester-Akrylnitril-Mischpolymerisate und reiner Polymethakrylsäuremethylester weisen keine Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit auf. Polystyrol wurde im Vakuum bis zu einem Molekulargewicht von 226000 und in Luft bis 47000 abgebaut. Die Befunde werden mit denen von Schmid und Rommel (Z. physik. Chem. **A 185** [1940] 98) verglichen und die Abweichungen erörtert. Ferner wurde untersucht, ob bei der Spaltung Radikale oder Moleküle auftreten (Versuche mit Polymerisatlösungen in Monomeren bzw. in Gegenwart von Jod). Der Abbau in Moleküle scheint bevorzugt zu sein. Andererseits wird gezeigt, daß Styrol bei Ultraschalleinwirkung polymerisiert (0,106%/Stunde).

Schäff (Frankfurt/M.)

Breitenbach, J. W. und H. P. Frank-Wien, **Über die Entropie begrenzter Quellungen.** (Mh. Chem. **79**, 554, 1948). (9½ S.).

Es soll die Verdünnungsentropie von Quellungen in einen Netzanteil (da beim Quellen sich die Netzketten der Polymeren strecken) und in einen Mischungsanteil zerlegt werden. Kuhns Formalismus wurde zuerst von Flory zur Berechnung der Änderung des Netzanteiles angewandt. In die Endgleichung für den Netzanteil der partiellen molaren Verdünnungsentropie geht das mittlere Molgewicht einer Netzkette M_c ein. Es wird weiter die Deformationsentropie für gequollenes Polystyrol und daraus der Elastizitätsmodul berechnet. Er enthält ebenfalls M_c als Veränderliche. Der letztgenannte Zusammenhang wird experimentell nachgeprüft. Es werden in einem modifizierten Höppler-Konsistometer Elastizitätsmoduln von Polystyrolquellungen in Benzol gemessen und aus ihnen M_c-Werte berechnet. Diese weichen von den Molekulargewichten, die aus der Zähigkeit nach Staudinger errechnet werden, stark ab. Es wird daraus auf die Verbesserungsbedürftigkeit der mitgeteilten Theorie geschlossen und darüber diskutiert.

H. Lang (Mannheim)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Hovey, A. G.-Minneapolis, **Mischpolymerisation trocknender Öle.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **1950**, 481). (10 S.).

Verf. gibt einen allgemeinen Überblick über die Geschichte, Theorie (Mechanismus) und Methoden der Mischpolymerisation. Ferner werden die Katalysatoren, die apparative Durchführung und die Herstellungsverfahren kurz beschrieben und besonders die Anwendung auf dem Lacksektor (18 Handelsprodukte) in den Vordergrund gestellt (93 Literaturhinweise).

Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Haselmann, H. und H. Zahn-Heidelberg, **Über den histologischen Aufbau der Schuppenschicht von tierischen Haaren.** (Textilber. **32**, 1, 1951). (6 S.).

In der bisherigen Aufklärung der Struktur der Wollfaser auf chemischem Weg erhielt man Bruchstücke der Faser. Sie wurden nicht nur verschieden benannt, sondern auch histologisch verschieden, oft auch unrichtig gedeutet. Infolge dieser Sachlage haben sich ein Histologe und ein Chemiker entschlossen, durch Zusammenarbeit die Befunde beider Arbeitsrichtungen einander zuzuordnen. Es wurden geprüft die strukturellen Zusammenhänge zwischen Schuppenzellen der Haare und Zellen der Plattenepithelien, und, mittels des Phasenkontrastmikroskops, die Feinstruktur der Schuppenschicht des Menschen- und des Schafhaares. Anschauungen wie die von Barker (Ber.: Kolloid-Z. **116**, 34, 1950) werden abgelehnt. Die Wolle wurde mit Formamid erhitzt und erschöpfend mit Pankreatin behandelt. Der unlösliche Rückstand besteht aus Zwischenmembranen und Teilen der Schuppenzellenschicht. In diesen Schuppenzellen konnten mit Hilfe des Phasenkontrast-Verfahrens ähnliche Strukturen nachgewiesen werden wie früher mit Hilfe des Elektronenmikroskops. Der Zusammenhang der einzelnen Zellen in der Schuppenschicht beruht wahrscheinlich auf einem durchlaufenden System von Fibrillen. Histologisch besteht also die Wolle nach wie vor aus 3 Schichten: Mark, Spindeln und Schuppen. Alle drei sind aus verhornten Epithelzellen gebildet. Sowohl die Schuppenschichtzellen (Kutikula) als auch die äußerste Schicht der Spindelzellen (die „Zwischenmembran", auch Subcutis) können chemisch, enzymatisch und mechanisch isoliert und einzeln erhalten werden. Diese beiden Schichten sind viel widerstandsfähiger als das Innere der Wollfaser.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Elöd, E. und H. G. Fröhlich-Badenweiler, **Die Aufnahme von starken und schwachen Säuren durch Kasein- und Zeinfasern.** (Textilber. **32**, 40, 1951). (3 S).

In früheren Untersuchungen, über die ich schon berichtete (Ber.: Kolloid-Z. **116**, 34, 1950 sowie Ref.), prüfte man die Aufnahmen von Säuren durch Wolle, Seide, Ardil, Polyamide und Polyurethane. Jetzt sind diese Versuche auf andere Proteinfasern — Zein und Kasein — ausgedehnt worden. Die Kaseinfaser war acetyliert, bzw. formalisiert (siehe Kolloid-Z. **116**, 39, 1950). Zein zeigt in seiner Bausteinanalyse gewisse Eigenarten, weshalb es in die Untersuchung einbezogen

wurde. Ich füge noch hinzu, daß es unter den Prolaminen das höchste Molgewicht (40000, Ultrazentrifuge) besitzt. Den Fasern wurde Salzsäure verschiedener Konzentration dargeboten. Mit fallendem p_H nimmt die Menge der gebundenen Säure zu. Unterhalb $p_H = 1$ ist die Zunahme am größten. Kasein nimmt andere Mengen auf als Zein. Die formalisierte Kaseinfaser bindet immer mehr Säure als die azetylierte. Schwachen Säuren (Monochloressigsäure, Ameisensäure, Essigsäure) gegenüber verhalten sich die Fasern in gleicher Art. Je stärker die angewandte Säure, um so größer ist die Menge der gebundenen Säure. Typisch für alle Proteinfasern ist es, daß sie immer größer werdende Säuremengen aufnehmen, je kleiner das p_H ist. Unterhalb $p_H = 0{,}8$ steigt die Aufnahme besonders stark an. B. Eistert erklärt dies damit, daß die Peptidgruppen im stark sauren Gebiet Protonen der zugesetzten Säuren unter Salzbildung aufnehmen können. Der Sitz des basischen Charakters ist der Sauerstoff. Aus einem von Nitschmann angenommenen Reaktionsmechanismus wird geschlossen, daß diese Fähigkeit der Peptidgruppen mit steigendem Formaldehydgehalt der Kaseinfaser abnehmen muß, was im Einklang mit den entsprechenden Versuchen steht. (5 Tabellen und 3 Kurvenbilder.)

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear-Cambridge, Mass., **Eindimensionale Natur der Langperiodenstruktur von Kollagenfasern.** (J. Polymer Sci. **5**, 159, 1950). (10 S.).

Mit Hilfe der Loch- und Schlitzkamera aufgenommene Kleinwinkel-Röntgendiagramme von Kollagen-Trockenpräparaten (Schwanzsehne des Känguruhs) zeigen im Bereich längerer Gitterabstände (800—1000 Å) nur meridionale Beugungseffekte. Hieraus wird gefolgert, daß Kollagen nur längs der Faserachse regelmäßige Strukturperioden besitzt, während in der Querrichtung entsprechende Anordnungen fehlen. Auch feuchtes Kollagen läßt keine langperiodischen dreidimensionalen Strukturen erkennen, wenn sich auch der Einfluß der Hydratation verbreiternd auf die Querschnitte der Beugungsflächen auswirkt.

Schultze (Marburg/L.)

Watson, J. H. L., A. E. Léger und C. Ouellet-Detroit, Mich. und Quebec, Can., **Über das Wachsen und die Eigenschaften der Cuprenfaser.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 969—79, 1950). (10 S.).

Azetylenpolymerisate (Cupren), die durch Impfen mit Cupren bei verschiedenen Temperaturen (210—324°) erhalten worden waren, wurden elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Es wird gefunden, daß verhältnismäßig viel Kupfer in allen untersuchten Proben und Kupfer-(I)-oxyd in Spuren — wenigstens in den primären Produkten — vorhanden ist. Die Befunde bestätigen, daß Cu und wahrscheinlich etwas Cu_2O beim Wachsen der Faser weitertransportiert werden und die Faser an der Spitze und nicht an ihrem Ende wächst. Cu ist der wirksame Katalysator. Bei Cu_2O als Katalysator wird zunächst durch Reduktion ($Cu_2O + C_2H_2 \rightarrow H_2O + 2C + 2Cu$) freies, hochaktives Cu gebildet, welches die Polymerisation katalysiert. Die weitere Reaktion geht an dem Zwischenraum zwischen Cu und der Faser vor sich. Die dunklere Farbe von mit Cu_2O primär hergestellten Fasern gegenüber solchen, die durch Impfen erzeugt wurden, läßt auf die Anwesenheit von freiem, amorphen Kohlenstoff schließen, der jedoch durch Röntgenanalyse nicht nachgewiesen werden konnte. Der Einfluß des Impfens auf die Form und den Aufbau (Morphologie) der Faser wird erörtert. Große, opake Fasern scheinen die „ausgereiften" Formen zu sein. Diese durch Impfen erhaltenen Fasern sind länger und weniger brüchig als die primären und unterscheiden sich von diesen röhrenförmigen Polymerisaten durch eine bandähnliche Form. Bei Sauerstoffzugabe wurden keine auffallenden Unterschiede in der Morphologie gefunden; ebenso wenig bei Änderung der Reaktionstemperatur; bei mittleren Temperaturen (250—270°) jedoch werden die Fasern dünner und brüchiger. Oxydation des Cu vor der Azetyleneinleitung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Änderung der Induktionsperiode. Sauerstoffzufuhr nach Versuchsbeginn vermindert etwas die Reaktionsgeschwindigkeit; Sauerstoffeinleitung einige Sekunden vor dem Azetylen vergrößert die Induktionsperiode und vermindert die Geschwindigkeit. — Die Feinstrukturen wurden durch Schattenaufnahmen untersucht und dabei Verbundfasern gefunden und eine Periodizität quer zur Faserrichtung von 235—385 Å gemessen.

Schäff (Frankfurt a. M.)

c) Folienzustand (Papier)

Schultz, T. H., J. C. Miers, H. S. Owens und W. D. Maclay, **Durchdringbarkeit von Pektinatfilmen für Wasserdampf.** (J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1320, 1949).

Pektin, das einen Methoxylgehalt von 3,8% und eine tatsächliche Viskosität von 3,2 hatte, wurde mit Alkali deesterifiziert. Für die Bestimmungen der Permeabilität wurden Ca-, Ca·Na-, NaH- und H-Pektinate verwandt. Bei Filmen von 40 μ Dicke lagen die Durchlaßzahlen für den durchgedrungenen Wasserdampf zwischen 1400 bis 4300 g pro m² pro Tag bei 25°; dabei betrug das relative Feuchtigkeitsgefälle auf beiden Seiten des Films 81%—31%. Filme aus Zellophan und anderen Kohlehydrat-Derivaten ergaben Resultate in gleicher Größenordnung. Durch Wachsüberzüge wurden obige Werte auf 2 g pro m² pro Tag erniedrigt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Textilveredlung und Färberei

McLaren, K.-Manchester, **Der Zusammenhang zwischen Waschwirkung und Adsorption an der Faser.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 521, 1950). ($8\frac{1}{4}$ S. ohne, $9\frac{1}{4}$ S. mit Diskussionsbemerkungen.)

Zur Prüfung der Voraussetzungen der Gleichung von Adam wurden der Einfluß der Temperatur sowie der Gehalte an Waschmittel (einem Polyäthylenoxyd), Säure und Salz auf die Reinigungswirkung (optisch gemessen) des betr. (nicht ionisierten) Waschmittels gegenüber Wolle, sowie der Einfluß der genannten Variablen auf die Adsorption des Reinigungsmittels durch die Faser untersucht. Steigerung der Temperatur von 50° C auf 80—90° C verbessert die Waschwirkung; ein Ansteigen der Waschmittelkonzentration verbessert bei diesen Temperaturen die Wirkung; Waschmittel wurden dabei von der Wolle nicht nachweisbar aufgenommen. Zugabe von Säure befördert die Reinigung (sowie die Adsorption des Waschmittels); jedoch tritt von einer gewissen Zusatzhöhe an bei hohen Temperaturen der umgekehrte Effekt ein, verursacht durch übermäßige

Adsorption. Die Anwesenheit von Seife in der Handelswolle spielt dabei eine erhebliche Rolle. Kochsalzzugabe befördert die Reinigung, soweit keine Ausfällung eintritt; die Grenze hierfür verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Salzkonzentrationen. Unterhalb der genannten Grenze findet keine Waschmitteladsorption statt. Sippel (Freiburg i. Br.)

Weiß, F., **Die Verwendung von Polykondensations-Kunststoffen in der Textilveredlung.** (Mell. Textilber. **31,** 836, 1950) (2½ S.).

Es wird die Anwendung von Polykondensations-Kunststoffen von Formaldehyd mit Harnstoff bzw. Melamin besprochen, die meist nicht im fertigen Zustand sondern in wäßriger Lösung der Komponenten angewendet und erst in der Faser zu den unlöslichen hochmolekularen Kunstharzen polykondensiert werden. Überall dort, wo das Knittern, Quellen oder Schrumpfen vereitelt oder abgeschwächt werden soll, bedient man sich ihrer. Auch kann mit ihrer Hilfe Kunstseide mattiert werden, wobei man kolloide wäßrige Lösungen der Komponenten anwendet, in denen die langsame Polykondensation zur Bildung feinst dispergierter Teilchen führt, die in der Faser niedergeschlagen werden. Auch ihre Anwendung im Pigmentdruck mit Emulsionen wird besprochen. Hier ist auf Arbeiten von Hartmann und von Stoeckhert in Mell. Textilber. **30,** 70 und 76 (1949) hinzuweisen, über die ich hier schon berichtet habe [Kolloid-Z. **113,** 117—120 (1949)]. Polyamide und Polyurethane, die in der Fasersynthetik eine so große Rolle spielen, kommen für die oben genannten Ausrüstungen als hochpolymere „Igamide" (also nicht ihre Komponenten) ebenfalls zur Verwendung. Ihr Polypeptidcharakter äußert sich in lederartigen Beschichtungen, die mit ihrer Hilfe erzielt werden. In neuester Zeit haben auch die Silikone Eingang in die Chemie der Textilveredlung gefunden.

K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

Kainer, F.-Reicholzheim/T., **Vinylchloridkunststoffe als Textilhilfsmittel.** (Mell. Textilber. **31,** 775, 1950 (3 S.).

Die Rohstoffe der ersten synthetischen Spinnfaser, der deutschen „PeCe"-Faser (der I. G. 1931 patentrechtlich geschützt) und der amerikan. „Vinyon"-Faser (1939 patentiert), nämlich Polyvinylchlorid einerseits (im folgenden PVC genannt) und Mischpolymerisate (im folgenden MP) von Vinylchlorid mit Vinylazetat oder Akrylnitril andererseits, sind auch wertvolle Textilhilfsmittel für besondere Ausrüstungen. Diese erfolgen vorwiegend in kolloiden Medien. Man erteilt mit Hilfe von PVC oder von MP waschechte Appreturen, macht die Gewebe undurchdringlich für Wasser, unangreifbar für Öl und gegenüber dem Scheuern und schwer entflammbar. Kunstseide läßt sich mit PVC vorzüglich mattieren. Es gelingt die Anfertigung steifer Gewebe und der sog. Dauerwäsche, Je nach der erstrebten Ausrüstung werden PVC oder MP in Lösung oder in Form von Teigen, von Emulsionen verschiedenen Dispersitätsgrades, oder als Filme angewendet. Aus der großen Zahl von praktischen Beispielen seien nur einige angeführt. MP können in Weichmachern gelöst zur Anwendung kommen. Auch werden die bei ihrer Herstellung erhaltenen Dispersionen unmittelbar verwendet. Um das Mitschleppen von Wasser zu vermeiden, können die MP auch als reversibel dispergierbare Pulver verwendet werden. Für waschechte Ausrüstung muß das aufgetragene MP in den plastischen Zustand durch Erhitzen versetzt werden. Beim Imprägnieren ist die Verwendung von Lösungen nachteilig, man verwendet daher PVC als wäßrige Emulsion. Auf diese Weise können Wolle, Seide usw. unentflammbar gemacht werden. Oft wird auch Zinnoxyd vor dem Auftragen in der Faser niedergeschlagen. Akrylsäureester, in der Kolloidmühle homogen verarbeitet, zusammen mit PVC gibt Teige oder Filme, die in gleichmäßig dicker Schicht auf den Geweben aufgetragen und dann heiß verpreßt werden. Für die Herstellung von Bespannungsstoff für Flugzeuge und Ballone eignen sich PVC-Überzüge, da sie Gase nicht durchlassen und Licht (insbesondere U-Violett) absorbieren.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Haller, R.-Basel, **Über die „physikalische Kondensation" von Färbungen.** (Textilber. **32.** 50, 1951) (3 S.).

Wenn man homogene Färbungen auf pflanzlicher Faser in Wasser unter Druck erhitzt, so werden sie zunächst inhomogen (fleckig, ungleichmäßig). In vielen Fällen (Küpenfarbstoffe, unlösliche Azofarbstoffe) tritt völlige Entfärbung der Baumwolle ein. Dann läßt sich mikroskopisch feststellen, daß der größte Teil des Farbstoffes durch die Zellwand ins Lumen gewandert ist, wo er sich unter Umständen kristallisiert abscheidet. Der Verfasser stellt sich nun 3 Fragen: 1. Unterliegt der Farbstoff (z. B. Indigo) einer derartigen Änderung seines Dispersitätsgrades, daß er durch den kristallinen und amorphen Teil der Zellulose durchdringen kann, um ins Lumen zu gelangen? 2. Wie kommt es, daß der in Wasser unlösliche Indigo sich in diesem Medium kristallisiert abscheidet? 3. Welches sind die Kräfte, die es dem Farbstoff ermöglichen, die Zellwand der Baumwolle auf seinem Weg ins Lumen zu durchdringen? Der Verfasser hat sich bemüht, diese Fragen so gut wie möglich zu beantworten, ist aber von seinen Überlegungen nicht befriedigt. Er ist überzeugt, daß die Aufklärung der von ihm „physikalische Kondensation" genannten Erscheinung noch viel Arbeit erfordern wird. — Ich meinerseits glaube, daß der heutige Stand der Kenntnis des Feinbaues der Zellulose und die apparativen und optischen Möglichkeiten genügend scharfe Werkzeuge sind, um die Entdeckung zu deuten.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Harris, J. C. und Earl L. Brown, **Waschfähigkeits-Untersuchungen. I. Bestimmungsmethoden der Waschfähigkeit.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **1950,** 564). (6 S.)

Es wird unter Verwendung einer bestimmten Anschmutzung die Wirkung von Waschmitteln bei der Prüfung nach 5 verschiedenen Laboratoriums-Methoden geprüft und mit dem praktischen Waschversuch verglichen. Dabei wird vor allem bei der Verwendung von hartem Wasser eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung der Laboratoriums-Methoden mit dem Versuch unter praktischen Bedingungen festgestellt. Es wird gefunden, daß unter den Prüfungsbedingungen die Waschwirkung der Seife die von Sulfonat-Waschmitteln und von einem sinterreichen nicht-ionogenen Waschmittel übertrifft. An Apparaturen für die Laboratoriums-Versuche wird das „Launderometer" und ein weniger bekannter Apparat „Terg-O-Tometer" benutzt.

R. Köhler (Düsseldorf)

IX. Biochemie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Kahn, D. S.-Los Angeles, **Der aktivierte Komplex der Proteinmolekel.** (J. phys. coll. Chem. **53**, 977, 1949). (14 S.).

Die sehr interessante Abhandlung vermittelt eine weitgespannte Theorie, nach der die Muskelkontraktion sowie die Denaturierung und Fluoreszenz von Proteinen auf einer zur Bildung von Diketopiperazinringen führenden Grundreaktion mit gleicher Aktivierungsenergie basiert. Voraussetzung für die Entstehung einer ringschließenden C-N-Bindung ist die Annahme eines aktivierten Komplexes, als dessen Vorstufe die Vibrationsfrequenz einer N-H-Bindung betrachtet wird. — Diketopiperazinringe können zwischen zwei benachbarten, aber auch innerhalb einer Peptidkette gebildet werden. Im letztgenannten Fall bewirken die entstandenen „Diketopiperazinknoten" eine Verkürzung der Kettenlänge um 20%. Diese Reaktion ist die Grundlage nicht nur für die bekannten röntgenoptisch verfolgbaren Kontraktionen von Faserproteinen, sondern auch für alle Formen der Denaturierung beliebiger Proteine. — Auch die Fluoreszenz und Chemilumineszenz der Eiweißkörper fußt auf der Bildung bzw. Aufsprengung von Diketopiperazinringen. Besondere Beachtung verdient die vom Autor entwickelte und teilweise auch experimentell gestützte Theorie der biologischen Proteinsynthese. Sie wird durch U-V-Strahlenaktivierung der beiden C-N-Bindungen in einem Diketopiperazinmolekül eingeleitet. Unter Ringöffnung wird dann die Reaktion mit einem N-Atom eines niederen Peptids, das freie quartäre Elektronen besitzt, ermöglicht. Dieser Mechanismus der Molekülvergrößerung, der in einer alkalischen Lösung von Glyzinanhydrid mit Hilfe der Biuretreaktion kontrolliert werden kann, geht so lange vor sich, bis die Diketopiperazineinheiten erschöpft sind oder die Einwirkung von U-V-Licht aufhört. In Gegenwart karzinogener Stoffe kann die photochemische Peptidsynthese zur Bildung atypischer Proteine führen.

Schultze (Marburg/L.)

Carr, Ch. W. und L. Topol-Univ. Minnesota, Minneapolis), **Die Bestimmung der Natriumionen- und Chloridionen-Aktivität in Proteinlösungen mit Hilfe permselektiver Membranen.** (J. Phys. and Coll. Chem. **54**, 176, 1950).

Es wurden in 1 proz. Gelatinelösungen die Natrium- und Chlor-Ionen-Aktivitäten bei Zugaben von 0,1 bis 0,01 n Natriumchlorid und bei p_H-Werten von 3,9 bis 9,1 gemessen; sie waren die gleichen wie in proteinfreien Lösungen. Während die Chlorionen-Aktivitäten in 1proz. Kaseinlösungen ebenfalls unbeeinflußt blieben, war die Natriumionen-Aktivität nur bei einem pH von 5,2 in den Kaseinlösungen unverändert, hingegen bei $p_H = 7$ in 0,01 n Kochsalzlösung war sie 11% und bei $pH = 8{,}7$ niedriger als in proteinfreien Lösungen. Zur Bestimmung wurden Kollodium-Membranen verwendet.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Härtel, O.-Graz, **Wirkungen von Ionen auf die Wasserdurchlässigkeit des primären und sekundären Hautgewebes pflanzlicher Organe.** (Protoplasma **39**, 364, 1950). (12 S.).

In Fortsetzung der Versuche der Abhängigkeit kutikularer Wasserabgabe von der CH (Härtel, Sitz.-Ber. Wien, I. **156**, 57, 1947) wird eine ähnliche Maximumkurve für die Wasserdampfabgabe an den Schnittflächen paraffinierter Zweigstücke (Maximum bei pH 6—7) gefunden; das Minimum zwischen pH 3,5 und 4,5 wird mit dem IEP (oder Entladungspunkt) der Zellulose in Beziehung gebracht. Nach Beeinflussung mit Salzlösungen folgt die Veränderung der gemessenen Wasserabgabe im alkalischen Bereich beim verkorkten Periderm ohne zusammenhängende Kutikula den Hofmeisterschen Reihen (Hydratation der Kationen, Adsorbierbarkeit der Anionen), während die Oberhautgewebe mit zusammenhängender Kutikula spiegelbildliches Verhalten zeigen; Übergänge zwischen den beiden Typen erklären sich aus dem besonderen anatomischen Bau der Objekte. Beide Verhaltensweisen kehren sich im sauren Bereich um, woraus auf die Mitwirkung eines umladbaren Körpers bei den Verdunstungsänderungen geschlossen wird. Zwischen den Ionenreihen der Verdunstung und der Quellbarkeit in Salzlösungen bestehen namentlich hinsichtlich der Anionen deutliche Beziehungen; bei Quellung der Gewebe in der Feuchtkammer entfallen die Unterschiede zwischen den Ionenreihen und sie entsprechen der lyotropen Folge. Ergänzt werden die Befunde durch solche der Quellbarkeit verschiedener Papiersorten in Pufferlösungen abgestufter pH; auch zu L. Brauners Untersuchungen der Elektrolytquellung lebloser Membranen ergeben sich hier Beziehungen. Zur Deutung wird die unter gegebenen Umständen wechselnde Wegsamkeit der submikroskopischen Poren herangezogen.

Pfeiffer (Bremen)

Goldstein, G. und K. G. Stern-Brooklyn, **Experimente über die Depolymerisation von Desoxyribonucleinsäure durch Schall, Wärme und Enzymwirkung.** (J. Polymer Sci. **5**, 687, 1950), ($21^1/_2$ S.).

Um Einblick in die Kräfte zu erhalten, die die linearen Molekeln der Desoxyribonucleinsäure vom Mol. Gew. 500000 bis 1000000 und dem Achsenverhältnis 170—400 : 1 bei 500 Å Länge zusammenhalten, wurden Lösungen des Na-Salzes mit Schall (9000 Hz), höheren Temperaturen und gereinigten Präparaten von Desoxyribonucleinsäure behandelt. Die schonende Darstellung der Desoxyribonucleinsäure aus Kalbsthymus wird genau beschrieben. Die Depolymerisation wird mit einem Ostwald-Viskosimeter verfolgt. — Alle drei Einwirkungen depolymerisieren die hochmolekulare Verbindung. Da das UV-Absorptionsspektrum hierbei nicht erheblich beeinflußt wird, erfolgt keine Spaltung innerhalb der Basenanteile. Der Mechanismus der Depolymerisation ist jeweils verschieden. Nur die durch Hitze depolymerisierte Verbindung repolymerisiert sich beim Stehenlassen, die durch Schallbehandlung depolymerisierte kann durch Desoxyribonuclease weiter abgebaut werden. Die Depolymerisierung erfolgt wahrscheinlich durch Spaltung der energiearmen Phosphatesterbindung des Desoxyribose-Phosphorsäure-Desoxyribose-Types. Desoxyribonuclease spaltet das Substrat in Oligonukleoside unterschiedlicher Kettenlänge. Unter Schalleinwirkung erfolgt Zerlegung in halbe, dann in viertel usw. Bruchstücke (Ultrazentrifuge). Aus den thermalen Depolymerisationen ergibt sich ein hoher Temperaturkoeffizient und hohe Aktivierungsenergie (zwischen 60 und 100° gemessen). Sie wird mit der Hitzeinaktivierung der Proteine verglichen, jedoch entstehen aus der Desoxyribonucleinsäure viele Spaltstücke, während sich die

Proteine dagegen nicht zerlegen, zuweilen sogar aggregieren. Danach ist die Bindungsstärke der Desoxyribose-Phosphatbindung in den Desoxyribonucleinsäuren schwächer als die Peptidbindung in den Proteinen.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Schauenstein, E. und E. Treiber-Graz, **Ultraviolett-Absorptionsspektra von Aktomyosin. I.** (J. Polymer Sci. **5**, 145, 1950)).

Das für Aktomyosin (Kaninchen) charakteristische Absorptionsmaximum liegt bei etwa 3600 Å und entspricht auch hinsichtlich der Größe des Extinktionskoeffizienten einer Modellösung, die auf den spektrographisch ermittelten Tyrosin- und Tryptophangehalt des Aktomyosins (8 und 1,3%) eingestellt ist. Im Bereich von 3600—4000 Å erscheint bei Aktomyosin eine beträchtliche zusätzliche Absorption mit einer vom Tyrosin und Tryptophan abweichenden pH-Abhängigkeit. Proteinfilme zeigen dieselbe Extraabsorption wie kolloide Lösungen. Durch Dehnung von Aktomyosinfilmen wird eine der Volumenzunahme parallel laufende Verstärkung der Absorption bei 3600 bis 4000 Å bewirkt. Es wird angenommen, daß die Beobachtungen bei der UV-Absorption wie die bei mäßiger Dehnung durch die Bildung von H-Brücken zwischen —CO— und —NH— Gruppen verursacht werden.

Schultze (Marburg/L.)

Bashford, L. A., R. S. Thomas und F. N. Woodward-Inst. für Tangforschung, Inveresk Gate, Musselburgh, Midlothian (Schottland), **Herstellung von Chemikalien aus Algen. I. Darstellung von Calziumalginat aus braunen Seealgen.** (J. Soc. Chem. Ind. **69**, 337, 1950).

Es wird eine Verbesserung des von Stanford (J. Soc. Chem. Ind. **3**, 297, 1883; **4**, 592, 1885; **5**, 218, 1886) gefundenen Verfahrens zur Herstellung von Calziumalginat in der Anwendung auf braune Seealgen der Gattung Laminaria Digitata und Ascophyllum Nodosum beschrieben, das im Jahre 1943 von der Forschungsabteilung des engl. Min. der Home Security in Leamington Spa ausgearbeitet worden war. Die Seealgen wurden (in Mengen von etwa 25 lbs) mit Wasser gewaschen, gegebenfalls mit 0,2 n Säure vorbehandelt und dann mit 0,2—0,8 proz. Sodalösung kalt extrahiert. Die Natriumalginatlösung, die trotz Klärung und Filtration gewisse unlösliche Anteile zurückhielt, wurde zwecks Vorreinigung bei $p_H = 3$ mit saurer $CaCl_2$-Lösung gefällt, der gebildete Schaum entfernt und die Fällung unter Neutralisation mit $Ca(OH)_2$ bei einem $pH = 7$—7,5 zu Ende geführt. Das Ca-alginat wurde abgeschleudert, gewaschen und getrocknet. Der Einfluß des Waschens mit Wasser und verd. Säuren zwecks Entfernung von Verunreinigungen wurde studiert. Es wurden Ausbeuten von 85% und darüber erzielt, wobei das Kalziumalginat einen Gehalt von 95% aufwies. Die Viskosität einer 1 proz. Natriumalginatlösung betrug 50—100 Centistokes bei 25°.

Steiner (Dachau)

Förster, K.-Forschungsinstitut für angew. Meeresbiologie Warnemünde, **Über den Ostseeagar.** (Pharmaz. Zhalle **89**, 409, 1950). (2 S.).

Hinweis auf die Tauglichkeit eines Agars, der aus der — jedoch spärlich vorkommenden! — Ostseealge Furcellaria gewinnbar ist.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Perner, E. S.-Münster, **Die intravitale Fluorochromierung junger Blätter von Helodea densa.** (Protoplasma **39**, 400, 1950) (23 S.).

Der Gradient abnehmender Speicherung kathodischer Farbstoffe von der apikalen Dauerzone der Blätter nach den Streckungs- und Meristemzonen wird mit dem Fluorochrom Akridinorange bestätigt. In Ergänzung dazu wird ein inverser Gradient der Farbstoffspeicherung mit dem sulfosauren Fluorochrom Brillantsulfoflavin FF festgestellt. Die experimentelle Analyse beider Gradienten muß zwar im Sinne der Kritik (J. M. Diehl, H. Borriss, U. Ruge) die unterschiedliche Ausbildung der Kutikula und eine wechselnde Membranimpermeabilität in den wachsenden Blattzonen zugestehen, kommt aber zum Nachweis der Bedingtheit der Gradienten von dem ungleichen Speicherungsvermögen des Zellinhalts der einzelnen Zonen. Die Gradienten des kathodischen Akridinorange werden danach durch elektroadsorptive Bindung von Farbkationen an negativ geladene Biokolloide von Plasma und Zellsaft der Dauerzellen, die Gradienten des anodischen Brillantsulfoflavin durch elektroadsorptive Bindung sekundär dissoziierter Farbanionen an positive Biokolloide des Zellsaftes der wachsenden Zellen zurückgeführt. Indem im Zellsaft wachsender Zellen stetige Ladungsänderungen bis zur Umladung bei Beendigung des Streckungswachstums auftreten, sind die Gradienten entwicklungsphysiologisch bedingt. Das Permeieren der Farbstoffe erfolgt von der Dauerzone aus. Die zonale Färbung der Zellwände, hervorgerufen durch ihre Impermeabilität in der Streckungs- und Meristemzone, läßt sich auf Imbibition der Wände oder auf sekundäre Speicherung von Farbkationen an das negative Zellulosegerüst zurückführen.

Pfeiffer (Bremen)

Hofmeister, L.-Wien, **Eine einfache Apparatur für quantitative Mikroinjektion nebst Bemerkungen über plasmatische Injektion.** (Protoplasma **39**, 323, 1950) (10 S.).

Mit der Einrichtung aus einer mit Mikrometerschraube beeinflußten Aneroiddose sind quantitative Versuche durch einen Hg-Tropfen in der Pipettenmündung und die Aufnahme von Liq. paraff. in die Pipette vor Ansaugen der Versuchslösung möglich; mitgeteilt werden Befunde über Quellung und Wassermischbarkeit des Binnenplasmas.

Pfeiffer (Bremen)

Heilbrunn, L. V. und W. L. Wilson-Philadelphia, **Die Zellteilungsverhütung durch antikoagulierende Agentien.** (Protoplasma **39**, 389, 1950) (11 S.).

Die Hypothese, daß Zellteilungen durch beginnende Gelbildung eingeleitet, durch soloid gerichtete Kolloidveränderungen verhütet werden, wobei eine Gelbildung dem Phänomen der Koagulation sehr ähnlich ist, wird hier an Chaetopterus-Eiern erprobt; ein von M. J. Shear von Serratia gewonnenes bakterielles Polysaccharid verhütet an diesen Gelbildung und Zellteilung. Dikumarol steigert anfangs die Viskosität, führt aber später zu ausgesprochener Verflüssigung; ein synthetisches Vitamin K (2-methyl-1,4-naphthoquinon) neigt zu verflüssigender und dann koagulierender Wirkung. In diesen Fällen sind die erwarteten Wirkungen auf die Zellteilung (beim Vitamin K schon in sehr niedrigen Konzentrationen) eingetroffen.

Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Meyer-Döring, H. H.-Hamburg, **Die Behandlung von $\beta\beta'$-dichlordiäthylsulfidverletzungen durch Elektrophorese mit Cysteinhydrochlorid.** (Arch. exper. Path. **209,** 443, 1950) (13 S.).

Mittels Elektrophorese des wäßrig gelösten Cysteins werden auch nach stundenlanger Lost einwirkung Schäden (selbst durch große Mengen und unter ungünstigen Bedingungen) behoben. Pfeiffer (Bremen)

Cohn, E. J., F. R. N. Gurd, D. M. Surgenor, B. A. Barnes, R. K. Brown, G. Derouaux, J. M. Gillespie, F. W. Kahnt, W. F. Lever, C. H. Liu, D. Mittelman, R. F. Mouton, K. Schmid und E. Uroma, **Ein System zur Trennung der Komponenten des menschlichen Blutes: Quantitative Verfahren zur Trennung der Eiweißbestandteile des menschlichen Blutes.** (J. amer. chem. Soc. **72,** 465, 1950).

Es wird das Prinzip eines abgewandelten Verfahrens der Plasmafraktionierung entwickelt, das sich von den von Cohn und Mitarbeitern (J. amer. chem. Soc. **68,** 459, 1946; **71,** 541, 1949) ausgearbeiteten Methoden 1—9 durch Anwendung einer geringeren Alkoholkonzentration, Änderung der Elektrolytzusammensetzung und Vermeidung eines unter 5,5 liegenden pH-Wertes unterscheidet. Die früheren Fraktionen I—III werden gemeinsam bei —5° durch Alkohol (Molenbruch 0,066) und 0,04 m Na-acetatpuffer bei p_H 5,8 und aus dem Zentrifugierabguß die Fraktionen IV + V durch Zugabe von 0,02 m Zinkazetat gefällt. Aus der 37% der Plasmaproteine enthaltenden 1. Fällung werden die γ-Globuline bei pH 5,5 und einem Alkohol-Molenbruch von 0,051 durch 0,6 m Glykokoll, aus der 62% der Plasmaproteine enthaltenden 2. Fällung die Albumine durch 0,01 m Ba-azetat ebenfalls bei pH 5,5 eluiert. Für die noch nicht vollständig geglückte Isolierung anderer Plasmaproteine werden wertvolle Vorschläge unterbreitet.

Schultze (Marburg/L.)

Keller, R. und B. V. Pisha-New York, **Der elektrische Faktor beim Krebsproblem.** (Protoplasma **39,** 318, 1950) (5 S.).

Durch supravitale Färbung mit vielen doppelfarbigen Fluorochromen wird fluoreszenzmikroskopisch in wachsenden Teilen maligner Gewebe in Bestätigung zu K. Stern und R. Willheim (Biochemistry of malignant tumors, Brooklyn 1943) negative, nach Nekrose wie bei der Hauptmasse des Körpers (Muskeln, Drüsen, Nerven, Epithelien) positive Ladung festgestellt. Geschwülste werden außerdem durch Verlust von K und Gewinn von Na in neoplastischen Zellen charakterisiert. Pfeiffer (Bremen)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Lord, D. D.-London, **Die Wirkung von Polyoxymethylenmonostearat auf Stärke unter Bezugnahme auf seine brotweichmachende Wirkung.** (J. Coll. Sci. **5,** 360, 1950). (15 S.).

Das durch das Hinzufügen von Polyoxymethylenmonostearat verringerte Hartwerden von Brot wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: 1. ein sehr wirksames „shortening", das die Brotkrume erweicht, und 2. eine Verminderung des Quellvermögens des Stärkegels. Da von Beginn nicht soviel Wasser aufgenommen wird, altert das Brot nicht so rasch.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Roche, J. und N. Baudoin-Coll. France, Paris und C. N. R. S., Marseille, **Über die Zusammensetzung der Proteine an Aminosäuren aus Koprapreßkuchen und über die Veränderlichkeit ihrer Gehalte an Methionin.** (Franz.). (Oléagineux **6,** 11, 1951). (3 S.).

Koprapreßkuchen werden besonders als Geflügelnahrung benutzt. Sie enthalten 20—25% Eiweiß in der Trockenmasse. Aus einer Probe mit 3,3% N ergeben sich nachstehende Gehalte an Aminosäuren, die auf Eiweiß mit 16% N bezogen sind.

Alanin 2,9%; Arginin 7,0%; Cystin 1,8%; Glycocoll 5,9%; Histidin 2,7%; Leucin 11,3%; Lysin 4,8%; Methionin 1,8%; Phenylalanin 5,2%; Tryptophan 1,6%; Valin 2,4%.

Der Gehalt an Methionin schwankt je nach Herkunft von Spuren bis 1,6%, während im Laboratorium bereitete Kopra aus Kokosnüssen verschiedener Reifestadien Gehalte von 1,5—1,9% Methionin aufwiesen. Versuche zur Aufklärung des Methioninrückganges und seiner Vermeidung sind in Gang. Durch Mischung mit Ölkuchen von Erdnuß und Sojabohne werden fehlende Aminosäuren gegenseitig ergänzt, und es wird so ein wertvolles Geflügelfutter erhalten.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Freyer, E. und V. B. Shelburne-Spencer Kellogg & Sons, Inc., Buffalo, N. Y. (Engl.), **Die Rohleinölprüfung mittels Azetonfällung.** I. Ein Zentrifugenröhrchen und eine Schnellbestimmungsmethode, II. Bemerkungen zu anomalen Beziehungen zwischen erhitzter und ausgefrorener Fällung nach der Zentrifugenmethode. (J. amer. Oil Chem. Soc. **27,** 545 u. 551, 1950). (6 S.).

Beschreibung eines besonderen Zentrifugenröhrchens zur schnellen Ablesung des Azetonunlöslichen vom rohem Leinöl durch Emulsionsbildung aus Öl, Azeton, saurer Calziumchloridlösung und Unlöslichem. Das Alkaliunlösliche enthält ca. 50% Azetonunlösliches, das aus Phophatiden, Gummen und Schleimstoffen besteht. Die neuen Ergebnisse werden mit denen einer amtl. Absitzmethode in Beziehung gebracht, wobei erstere besser reproduzierbar sind als letztere. Gleiche Umdrehungszahl muß aber bei der Zentrifugenmethode eingehalten werden. Nach Reinigung von Leinöl findet man nach Erhitzung mit der Absitzmethode etwa 85% des Fällungsvolumens, während nach Ausfrierung weniger als die Hälfte gefunden wird. Verwendet man dagegen die Zentrifugenmethode, so wird der erstgenannte Wert gefunden. Somit ergibt sich auch hier eine schnellere und zuverlässigere Bestimmungsmethode des Azetonunlöslichen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Magne, F. C., E. J. Hughes und E. L. Skan-South Region. Res. Laborat., New Orleans, L. **Dichteangaben für Baumwollsaatöl in Lösungsmittelmischungen.** (Engl.). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **27,** 552, 1950).

Angaben der Dichte in mehreren Tabellen von verschiedenen Gehalten an Baumwollsaatöl in Methylpentan, Diäthyläther, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen bei verschiedenen Temperaturen. Auf Grund einer einfachen Formel wurden Isothermen aufgezeichnet, aus denen bei bekannter

Dichte und Temperatur der Gehalt und bei bekannter Zusammensetzung und Temperatur die Dichte abgelesen werden können.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Parisot, A.-Labor. Chim. Inst. Text., de France, **Parallelen zwischen der Struktur von Fetten und synthetischen Fasern.** (Oléagineux **5,** 639 u. 695, 1950). (11 S.).

Beim Vergleich von Fetten und synthetischen Fasern polymerer Natur wurden Ähnlichkeiten im Verhalten der Schmelzpunktveränderungen festgestellt, die beim Zusammenlagern der Makromoleküle bzw. Ketten durch Wasserstoffbindungen oder van der Waalsschen Kräften entstehen. Bei Dikarbonsäuren und Diamiden mit gerader C-Atomzahl nimmt der Schmelzpunkt mit wachsender Molekülgröße ab. Konstant ist er bei Monokarbonsäuren oder Diamiden und Dikarbonsäuren mit ungerader C-Zahl. Der Schmelzpunkt wird verschoben durch Einführung von Atomgruppen, die von dem der Kette durch Weichheit oder Starrheit genügend unterschieden sind, oder je weiter diese vom Ende oder der Mitte der Kette entfernt sind. Dies gilt sowohl für Fettkörper als auch für die makromolekulare Chemie. Beispiele und Kurvenbilder sind im Original einzusehen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Filhes, A.-I.R.H.O., **Einfluß physikochemischer Faktoren auf die Extraktion.** (Oléagineux **5,** 705, 1950). (4½ S.).

Verf. berichtet über Ölgewinnungsverfahren mittels Wasser nach Skipin über Knetverfahren in der Kälte, ein Zentrifugenverfahren nach Abkochung und den Prozeß Acapulco, der in einem Zylinder Oliven zerkleinert und das Öl mittels Wasser herausdrückt. Allen Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, die hydrophilen Zelleigenschaften zur Auspressung des Öles mittels Wasser zu benutzen. Eigene Versuche werden für eine weitere Arbeit angekündigt.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Mellier, M. Th.-I.R.H.O., **Die Sterine des Palmöles.** (Oléagineux **6,** 20, 1951). (4½ S.).

Mittels Digitoninfällung wurden in Palmölen verschiedener Herkunft im Mittel 0.5‰ Phytosterin gefunden. Es wurde im gereinigten Präparat ein Schmelzpunkt von 138,5—139° C und eine spezifische Drehung $\alpha_D^{18°}$ von —40° (1 proz. Chloroformlösung) ermittelt. Durch Vergleich mit Literaturangaben und durch Ermittlung der Schmelzpunkte des Azetats und des Benzoats sowie des Mischschmelzpunktes wurde es als Sitosterin erkannt. Aus den Absorptionskurven im UV-Licht ergab sich ein Gehalt von 1,3% Ergosterin in den Sterinen des Palmöles.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Riemschneider, R. und B. Rohrmann-Berlin, **Über die Zucht DFDT-resistenter Drosophila melanogaster M.** (Anzeig. Schädlingskde. **1950,** 23). (1¾ S.).

Über durch Auslese und Gewöhnung erzielte Resistenz. L. Hock (Marburg/L.)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Saides, A. L. und S. L. Pupko **Elektronenmikroskopische Untersuchung des Kollagens.** (Kolloid Shurnal **12,** 275, 1950).

Die Untersuchung der durch Schallschwingungen von 8 kHz dispergierten mittleren Dermaschicht einer Kuhhaut im Elektronenmikroskop ergibt in allen Mikrobildern der unbehandelten und mit Schwermetallen oder Gerbmitteln behandelten Kollagenfibrillen eine aus wechselnden dunklen und hellen Bändern bestehende Querstreifung. Die Breite der Streifen ändert sich von Faser zu Faser und richtet sich nach der Behandlungsart. Die dunklen Streifen verlaufen vorwiegend senkrecht zur Faserachse, mitunter auch spiralig dazu. In dem mit Schwermetall oder Gerbmittel behandelten Kollagen treten neben den größeren Wiederholungsperioden Submikroperioden auf. Bei Behandlung mit Phosphorwolframsäure beträgt die Breite der dunklen Streifen 80 Å, der hellen 60 Å. Die direkte Strukturbeobachtung wird durch das Komplexbild bestätigt. Die Querstreifigkeit wird hier nicht nur in einer, sondern in zwei zueinander senkrechten Richtungen beobachtet. Das schwächste Gebiet der Kollagenstruktur sind die hellen Stellen, wo in allen Fällen die Fibrillenzerreißung durch den Elektronenstrom eintritt. Die Sokolowsche These, wonach in den dunklen Zonen die Polypeptidketten gefaltet sind, ist als unbegründet anzusehen, da die hellen Zonen bei der Fibrillenzerreißung gestreckt bleiben und in den dunklen Streifen die Fibrillen nach der Zerreißung die Form von ausgezogenen Tropfen annehmen. Während die Entstehung der Mikroperioden noch ungeklärt ist, kann für die Submikroperioden die orientierte Anlagerung der Schwermetalle verantwortlich gemacht werden. Die verschiedene räumliche Lagerung der dunklen und hellen Streifen bedingt eine Reliefförmigkeit der Faser, die auch durch die Fibrillenschatten derselben Streifigkeit bestätigt wird. Die Vorstellung von Schmitt und Mitarbeitern, wonach die Fibrillen eher eine zweidimensionale als dreidimensionale Struktur besitzen, ist abzulehnen.

Lebtag (Berlin)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Herrmann, E. und J. Stipetić-Locovac-Sibenik und Zagreb, Jugosl., **Der „Ausrührvorgang" von Tonerdehydrat nach Bayer als Keimbildungsproblem.** (Z. anorg. allg. Chem. **262,** 258, 1950) (29 S.).

Auf Grund von Impfversuchen an Na-Aluminatlösungen, reaktionskinetischen und thermodynamischen Betrachtungen kommen Verff. zu dem Schluß, daß die Bildung von Tonerdehydrat aus Na-Aluminatlösungen unter Verwendung von Impfhydraten in der Hauptsache weder eine Koagulation reichlich vorhandener Tonerdehydrat-Ultramikronen zu größeren Teilchenaggregaten noch eine hydrolytische Reaktion nach $NaAlO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH$ ist, sondern ein echter Kristallisationsvorgang. Im Gegensatz zu Sol-Gel-Umwandlungen (z. B. bei SiO_2-Hydraten), bei denen keine merkliche Wärmetönung auftritt, stellen Verff. beim Bayer-Ausrührprozeß bei 25° eine deutliche und meßbare Temperatursteigerung fest.

Die Bildung der ersten Hydratkristalle findet vorzugsweise an vorhandenen Grenzflächen (Rührer, Thermometer, Gefäßwände) statt, was in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von Volmer über den Kristallisationsprozeß steht. Bei Impfung mit Tonerdehydratkeimen liegt ein besonders günstiger Grenzfall vor, da hier die Grenzflächenenergie an der Anwachsstelle (am Impfkeim) gleich Null wird, so daß der Keim unter wesentlicher Verminderung der Keimbildungsarbeit zum fertigen Kristall auswachsen kann. Verff. machen es wahrscheinlich, daß nicht die Teilchen des Impfhydrates selbst als Keime wirken, sondern lediglich die von diesen losgelösten Splitter oder Solteilchen. In der Tatsache, daß die Wachstumsvorgänge von der Vorgeschichte des Impfstoffes weitgehend abhängig ist, sehen Verff. Zusammenhänge mit autokatalytischen Vorgängen. Bei vorschriftsmäßiger Durchführung des Ausrührvorganges entsteht infolge der hohen Keimbildungsgeschwindigkeit Hydrargillit, selbst dann, wenn mit Bayerit geimpft wird, der nach der Ostwaldschen Stufenregel das Ausrührprodukt sein sollte, aber nur bei sehr raschem Ausrühren und großen Unterkühlungen entsteht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brocard, J., **Hydratisierung von Monokalziumaluminat.** (Chimie et Industrie **59**, 431, 1948). (5 S.).

Die Hydratation des $Al_2O_3 . CaO$ muß für die bei der Abbindung und dem Erhärten des Tonerdezements auftretenden Anomalien verantwortlich gemacht werden. Erhöhung der Temp. beschleunigte das Inlösunggehen v. $Al_2O_3 . CaO$ u. verstärkte die Übersättigung; hierdurch wurde die einsetzende Kristallisation des hydratisierten Aluminates beschleunigt. Bei 30° konnte die übersättigte Lösung zwei Tage lang aufgehoben werden, ohne zu kristallisieren; das sich jetzt ausscheidende Hydrat war ein hexagonales Aluminat, und selbst nach 8 Tagen war noch keine Spur von kubischen Kristallen zu finden. Über 30° jedoch wandelte sich die hexagonale Form rasch in die kubische um, und die Farbe des Zementes wechselte von grau in braun. Die Resultate geben eine Erklärung, warum die Tonerdezemente bei Temp. bis zu 30° eine Verringerung der Erstarrungsgeschwindigkeit und über dieser Temp. eine Verstärkung derselben zeigen. Sie erklären auch, warum die mechan. Festigkeit der Tonerdezemente durch Erhitzen schwindet, weil eine Umwandlung der hexagonalen Kristalle in die kubische Form und dadurch eine Zerstörung der bindenden Kräfte zwischen den Kristallen erfolgt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Petersen, C.-Bensheim-Auerbach, **Zur Weiterentwicklung der metallographischen Korngrößenmessung.** (Metall **5**, 8, 1951) ($5^1/_2$ S.).

Unter Zugrundelegung einer mathematisch idealisierten Kornradienverteilung in Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks, dessen Grundlinie der Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Kornkugelradius und dessen Höhe der Häufigkeit der mittleren Korngröße entspricht, wurden neue Tafeln zur Messung der Korngröße und der Kornverteilung ausgearbeitet, deren praktische Verwendung an einigen Beispielen erläutert wird.

F. Peters (Hagen)

Thirion, P., **Prüfung von Schutzschichten auf Porigkeit.** (Die Technik **5**, 546, 1950) ($1^1/_2$ S.).

Übersicht über die gebräuchlichen chemischen und elektrochemischen Porenprüfverfahren. 16 Schrifttumsnachweise.

F. Peters (Hagen)

Schulze, W. M. H.-Berlin, **Dispersitätsfragen der Massekerntechnik.** (Elektrotechn. Z. **71**, 575. 1950) (3 S.).

Kolloidchemisch betrachtet sind Massekerne disperse Systeme von im Isoliermittel (Dispersionsmittel) fein verteiltem Carbonyleisen (disperse Phase). Der Dispersitätsgrad, der durch die Feinheit des Ausgangsmaterials und das Dispersionsverfahren (Isolierung) bestimmt wird, beeinflußt die Wirbelstromverluste des Kernes. Da die übliche Isolierung in Mastikatoren rel. grobdisperse Systeme ergibt, erscheinen Verfahren, die zu feinerer Unterteilung führen, wie etwa Zerstäubungstrocknung oder Aufdamptisolierung, aussichtsreich. Anzustreben wäre weiter eine Kornverfeinerung schon bei der Herstellung des Carbonyleisens oder gar eine dielektrische Unterteilung.

F. Peters (Hagen)

Greenwood, H. W.-London, **Neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie.** (Metall **5**, 16, 1951) (2 S.).

Kurze Darstellung der wichtigsten Entwicklungen der Pulvermetallurgie, wie der Herstellung getränkter oder imprägnierter Stähle, von gesinterten Hartmetallen, der Sinterung durch Auspressen, der Herstellung von porösen Metallprodukten mit 10—60% Hohlraumvolumen und Porengrößen von 2—50μ, von dehnbaren Metallen wie Wolfram, Molybdän, Titan und Zirkon, von Dauermagneten und Kernen für Transformatoren.

F. Peters (Hagen)

Katz, W.-Berlin, **Korrosion an Vorwärmrohren.** (Metalloberfl. **A 4**, 161, 1950) (7 S.).

Untersuchung der Ursachen der Korrosion an Rohren aus Zinnbronze und aus Aluminiumbronze bei interkristalliner bzw. bei Spannungs-Korrosion.

F. Peters (Hagen)

Hauffe, K.-Greifswald, **Zur Theorie der Zundervorgänge an Metall-Legierungen** (Metall **4**, 462, 1950). ($1/_2$ S.).

Anwendung der Wagnerschen Zundertheorie an reinen Metallen auf Metallegierungen mit ionenleitender und mit elektronenleitender Deckschicht.

F. Peters (Hagen)

Hunger, J. und F. Pawlek, **Die Anwendung des Elektronenmikroskops in der Metallkunde.** (Metall **4**, 510, 1950) (2 S.).

Bericht über Vorträge, die auf einer im November 1949 von Institute of Metals veranstalteten Tagung zu diesem Thema gehalten wurden.

F. Peters (Hagen)

Brenthel, F.-Zvecan, Jugosl., **Unsere heutige Kenntnis über den Einfluß der Schlackenbildner auf die Viskosität von Metallhüttenschlacken.** (Erzmetall **4**, 55, 1951) (6 S.).

Zusammenstellung der Ergebnisse fremder und eigener Untersuchungen. Eindeutig in ihrer Wirkung auf die Viskosität sind Eisenoxyd (erhöhte Dünnflüssigkeit) und SiO_2 (erhöhte Zähflüssigkeit). Nicht eindeutig sind die Wirkungen von CaO, MgO, Al_2O_3 und ZnO auf Schlacken der Systeme $CaO-FeO-SiO_2$ und $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau, **Die Dauerwechselfestigkeit poröser Silumin-Gamma-Sandgußteile** (Z. Metallkunde **41**, 348, 1950) (10 S.).

Bei der Erzeugung von Silumin-Gamma-Sandgußteilen muß mit der Entstehung gasporöser Gußteile gerechnet werden. Ein praktisch erprobtes qualitatives Schema unterschied an Hand von Oberflächen- und Bruchstellenbetrachtung sowie Röntgenschattenbild-Auswertung 6 Porositätsgruppen, deren Beziehung zur Dauerfestigkeit an Hand von Prüfstäben geklärt wurde. Eine Nachprüfung durch quantitative Porositätsbestimmungen in Beziehung zu dieser Gruppeneinteilung sowie zur Dauerfestigkeit ergab die Möglichkeit einer Porositätsschätzung in nur 4 qualitativen Bewertungsgruppen, die mit den quantitativ bestimmten Porositätsgraden und Dauerfestigkeitswerten ausreichend übereinstimmen. Demnach ist eine zuverlässige Beurteilung gasporöser Silumin-Gamma-Sandgußteile möglich.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Cibula, G., **Öle für die Metallbearbeitung.** (Erdöl und Kohle **3**, 569, 1950). (4½ S.).

Die Metallbearbeitungen, und zwar a) die der spanabhebenden Verformung (Bohren, Fräsen, Drehen, Schneiden, Hobeln, Schleifen, Räumen) und b) die der spanlosen Verformung (Ziehen, Walzen, Pressen) erfordern, da bei diesen Vorgängen hohe Temperaturen auftreten, Spezialöle, die neben dem „Schmierzweck" eine „Kühlwirkung" ausüben müssen. Es kommen nur dünnere Öle bis etwa 5°E/50° mit hohem Flammpunkt in Frage, und zwar die „emulsionsgebenden" Bohröle und die „wasserunlöslichen" Schneidöle. Während die Bohröle aus 3 Komponenten (Mineralöl, Emulgator, Stabilisator) bestehen, die mit Wasser mehr oder weniger weiße Emulsionen bilden, bestehen die Schneidöle aus Mineralölen mit „Hochdruckzusätzen", die nicht emulgierend sind. Verf. berichtet über die an die Öle zu stellenden Anforderungen, deren Eigenschaften, Wirkung der Zusatzstoffe und über die speziellen Anwendungen der verschiedenen handelsüblichen Öle.

R. Walter (Buer)

Krienke, C. F.-Düsseldorf, **Die Prüfung von Getriebeölen mittels Vierkugel-Ölprüfgeräten.** (Erdöl und Kohle **3**, 542, 1950). (6 S.).

Verf. berichtet über ein neues Verfahren zur Prüfung der Schmierfähigkeit von Getriebeölen bei Anwendung für normale Zahnradgetriebe. Während andere Ölprüfgeräte in diesem Fall keine eindeutigen Ergebnisse zeigen, gibt ein verbessertes Modell des bekannten Vierkugel-Apparates reproduzierbare und auf die Praxis übertragbare Werte. Es wurden 4 verschiedene Schmieröle und zwar a) ein reines Mineralöl (Rotring-Eichöl), b) Fettöl, c) Hypoidöl und d) Hochdruck-Getriebeöl mit annähernd gleicher Viskosität (etwa 16—18°E/50° C) in dem Belastungsgebiet untersucht, in dem nur Verschleiß - jedoch keine Freß- und Verschweißungserscheinungen auftreten (zwischen 10 und 50 kg Belastung). Länge und Breite der dabei erhaltenen Verschleißkalotten werden unter dem Mikroskop gemessen; aus dem Produkt beider Zahlen ergibt sich die mittlere Größe der Verschleißkalotten, welche bei Laufzeiten von 0 bis 120 Minuten und verschiedenen Belastungen ermittelt und kurvenmäßig dargestellt wurden. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit verschiedenen Vierkugel-Prüfverfahren zeigen, daß mit Hilfe des angewandten Verfahrens eine zahlenmäßige Beurteilung der verschleißverhindernden Eigenschaften von Getriebeölen bei niedrigen und hohen Flächenpressungen möglich ist. Es wurde gute Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und den aus praktischen Getriebelaufversuchen erhaltenen Werten festgestellt. 8 Abbildungen.

R. Walter (Buer)

Kluge, J.-Berlin-Weida, **Schmierung als Grenzflächenvorgang** (Z. Metallk. **40**, 386, 1949).

Aus vergleichenden Untersuchungen über Reibungszahl und Abnutzung, Einfluß des Metalls sowie Temperatur- und Lasteinfluß an Mineralölen und Fettölen einerseits und Fettsäureestern und Fettsäuren andererseits geht hervor, daß das Grenzschmierverhalten eines Schmiermittels weitgehend mit anderen Grenzflächeneigenschaften wie Randwinkel, Adsorptionswärme u. a. zusammmenhängt.

W. Trautvetter (Troisdorf)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Raoul, Y.-Paris und P. Meunier-Lyon, **Die Molekulardestillation.** (Oléagineux **5**, 9, 1950).

Bei der Reindarstellung von Vitaminen, bei der Ölraffination, bei der Herstellung bestimmter plastischer Massen usw. wird in steigendem Maße die Technik der Molekulardestillation eingeführt. Es handelt sich hierbei um eine besondere Art von Hochvakuumdestillation empfindlicher Substanzen, bei der die bei einem Druck von nur 0,01 bis 0,001 mm Hg verdampften Moleküle auf einem gekühlten Kondensator niedergeschlagen werden, der sich in einem geringen Abstand (gewöhnlich nur 2 bis 5 cm) von der erhitzten Mischung befindet. Über die apparativen Anordnungen werden von Wittka nähere Angaben gemacht („Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, S. 513 (Berlin 1943)]. Eine neuere Konstruktion stammt von den Verfassern (Konstrukteur Prolabo), eine weitere zusätzlich mit Zentrifugalwirkung arbeitende Apparatur von Hickman [Ind. Eng. Chem. **39**, 686 (1947)]. In den USA sind neuerdings Anlagen, z. B. für die Extraktion des Vitamins A aus Fischlebern, gebaut worden, die bis zu 8 Tonnen Destillat in 24 Stunden liefern.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Rzymkowski, J.-Zagreb, **Photographische Entwickler zur Erzielung außergewöhnlich hoher Kontraste.** (Arhiv kem. **21**, 68, 1949). (18 S., Orig. deutsch).

Es wurde ein Entwicklungsverfahren zur Erzielung hoher Kontraste aufgefunden. Sehr hohe Gamma-Werte kann man durch einen Brenzkatechin-Entwickler von hohem p_H-Wert erhalten. Der Entwickler enthält 12 g Brenzkatechin, 30 g Ätznatron und 12 g Bromkalium. Entwicklungstemperatur beträgt 23°. Die mit diesem Entwickler erhaltene Schwärzungskurve hat keinen gekrümmten Fußteil und weist bei völliger Schleierfreiheit eine bisher nicht erreichte Steilheit auf, die sofort, und zwar in einem Arbeitsgang, erreicht wird. Der Entwickler ist auch bei hochempfindlichen Negativ-Emulsionen anwendbar, vorausgesetzt, daß deren Gelatine für das beim Entwickeln gleichzeitig erfolgende Gerben und Abbauen brauchbar ist, was man durch Vorversuche ermitteln muß.

E. Matijević (Zagreb)

Portzehl, H., **Die Herstellung hochpermeabeler Kollodiumhülsen.** (Makromol. Chem. **4**, 237, 1950).

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Herstellung von Kollodiumhülsen mit einem Glasrand, die für L-Myosin — Achsenverhältnis 1 : 100, Molekulargewicht 840 000 — und für die fibrillären Nukleoproteide eines Zellextraktes undurchgängig sind, betrifft; andererseits sollen die globären Proteide des Muskels und der Zellen sehr schnell durch die Membrane gehen. Die Filtrationskonstante ($K = 1 - P_1/P$; dabei ist P = angelegter Druck, P_1 = Druck nach einer Stunde) beträgt etwa 0,2.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Bahlsen, H.-Hannover, **Kenngröße für das Anhaften teigiger Massen an festen Werkstoffen.** (VDI-Zeitschr. **92**, 989, 1950) (5 S.).

Das Haften teigiger Massen am Werkzeug wurde bislang noch nicht untersucht. Da derartige Messungen schwierig sind, wurde statt dessen das Verhalten von Flüssigkeiten gegenüber verschiedenen Metallen und Kunststoffen untersucht. Als Untersuchungsverfahren kommen die Abreißmethode, die Randwinkelmessung und die Blasendruckmethode in Frage, von denen die Randwinkelmessung am geeignetsten ist. Die eingehende Untersuchung der Haftvorgänge teigiger Massen wäre eine lohnende Forschungsaufgabe.

F. Peters (Hagen)

Kohn, H.-Langenbeck/Rhld, **Entwicklungen im Staubmeßwesen.** (VDI-Zeitschr. 92, 1002, 1950) (4 S.).

Bericht über die auf der Tagung des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI am 11./12. Oktober 1950 in Karlsruhe gehaltenen Vorträge. Behandelt wurden vor allem Probleme des Staubmeßwesens und Fragen der zulässigen Grenzen von Industrie-Staubauswürfen, wie z. B.: Erfahrungen mit der Feinheitsanalyse von technischen Stäuben (A. H. M. Andreasen-Kopenhagen), Modellversuche zur Vorausbestimmung der Abscheideleistung von mechanischen Staubabscheidern (W. Barth-Nonnenborn), Neuartige Verfahren der Feinheits- und Staubgehaltsbestimmung (H. Calame-Karlsruhe) u. a.

F. Peters (Hagen)

Schachman, H. K. und M. A. Lauffer-Berkeley, Calif. Pittsburgh Penns., **Die Dichte-Korrektur von Sedimentationskonstanten.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4266, 1950) (2½ S.).

Es wird gezeigt, daß bei der Umrechnung gemessener Sedimentationskonstanten auf Standard-Bedingungen die Hydratation der Teilchen berücksichtigt werden muß. Entsprechende Gleichungen werden abgeleitet und mit der von Svedberg u. Pedersen angegebenen Beziehung verglichen. Letztere stellt lediglich einen Grenzfall dieser Gleichungen dar. Die Rechnung zeigt, daß bei Vernachlässigung der Hydratation Fehler von 5 bis 26% entstehen können.

Leugering (Kelheim/D.)

Rauschning, S.-Potsdam-Rehbrücke, **Ersatz von Fleischbouillon in der mikrobiologischen Nährbodentechnik.** (Pharm. Zentralhalle **89**, 181, 1950). (1½ S.).

Ersatz des Fleischauszuges in Nährböden durch Soja- und Süßlupinenmehl; Rezept.

L. Hock (Marburg/L.)

Kramer, H.-Berlin, **Über Wirkungsweise und Verwendungsmöglichkeiten kleiner oszillierend arbeitender Kugelmühlen.** (Metall **4**, 498, 1950). (3½ S.).

Nähere Ausführungen über Prinzip, Theorie, Leistungsgrenzen und Verwendungsgebiete der in Metall **4**, 276, 1950 beschriebenen neuartigen Kugelmühle. F. Peters (Hagen)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Petersen, W.-Aachen, **Untersuchungen über die Beeinflussung der Schwimmaufbereitung durch Ultraschall.** (Erzmetall **4**, 62, 1951) (7 S.).

Da die dispergierende und emulgierende Wirkung von Ultraschall für die Schwimmaufbereitung verwertbar sind, wurden Versuche mit Magnetostriktionssendern (20 kHz) und Piezoquarzsendern (300 kHz) unternommen, deren Ergebnisse bei verschiedenen Erzen mitgeteilt werden. Für die Möglichkeiten einer praktischen Anwendung werden Beispiele gegeben.

F. Peters (Hagen)

Stolze, F.-Marl-Hüls i. W., **Neuere Untersuchungen über die Wirksamkeit der Xanthate in der Bleizinkerzflotation.** (Erzmetall **4**, 68, 1951) (7½ S.).

Die wesentlichen Auffassungen über die Sammlerwirkung der Xanthate und die Art ihrer Fixierung an der Mineraloberfläche werden dargestellt. Eigene Versuchsergebnisse mit sulfidischem Bleierz und Bleizinkerz werden an Hand von Kurvenbildern erläutert. Zur restlosen Ausarbeitung der Trübe erwiesen sich die Xanthate der höheren Alkohole dem am Anfang der Flotation günstig arbeitendem Kalium-Isopropylxanthat überlegen, so daß zweckmäßig gemischte Xanthate verwendet werden. In anderen Fällen hat sich das Kalium-Buthylxanthat als überlegen erwiesen, und mit gemischten Xanthaten ist Vorsicht geboten.

F. Peters (Hagen)

Heinz, H. J.-Düsseldorf, **Neue Verfahren in der Seifenindustrie.** (Chem.-Ing.-Techn. **22**, 458, 1950). (3½ S.).

Schilderung in Amerika ausgearbeiteter Verfahren mit schematischen Abbildungen der Herstellungsanlagen z. T. neuer Seifentypen.

L. Hock (Marburg/L.)

XIX. Sonstiges

Escales, E.-Wiesbaden, **Das „Kunststoffeninstituut" T. N. O. in Delft, Holland.** (Kunststoffe **40**, 350, 1950). (1 S.).

Kurzer Bericht über seine Organisation mit Schema seiner Gliederung in 6 Hauptabteilungen mit ihren Untergruppen.

L. Hock (Marburg/L.)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 122 und 123 (1951)

O. = Originalarbeit, **R.** = Referat, **B.** = Bücherbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht, **P.S.** = Patent-Sammelber., **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**122** oder **123**) an, die zweite die Seitenzahl

Alexander, A. E., s. A. M. Posner
— und P. Johnson, Colloid Science (Kolloid-Wissenschaft). **B. 122,** 113
Alexander, K. F., Soretkoeffizienten. **R. 123,** 57
— und K. Wirtz, Thermoosmose. **R. 123,** 57
Alexander, P., Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern. **O. 122,** 8
— D. Carter und C. Earland, Wolle I. Verfilzung. **R. 122,** 126
Alfrey, T., J. Bohrer und H. Haas, Mischpolymerisation IV. **R. 123,** 166
Allegretti, N. und S. Buta, Fibrinogengerinnung. **R. 122,** 127
Alleman, E. D., D. E. Pennington u. a., Ligninsulfosäure. **R. 123,** 62
Alt, H., Tagung Deutsch. Glastechn. Ges. Frankfurt/M. **T. 123,** 54
Altenburg, K., Die Druckabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten. (Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten) Teil IV. **O. 122,** 35
— Ultraschallgeschwindigkeit und Molekülstruktur. **R. 123,** 56
van Amerongen, G. J., Kautschuk. **R. 123,** 161
— C. Koningsberger u. a. Kautschuk I, II. **R. 123,** 161
Amundson, N. R., Adsorption in Säulen II. **R. 123,** 154
Anson, M. L., J. T. Edsall und K. Bailey, Advances in Protein Chemistry. (Fortschritte der Eiweißchemie). Band 5. **B. 122,** 51
Argoud, S., s. I. Löw
Arnold, J. R., Adsorption von Gasmischungen. **R. 122,** 118
Arthur, jr., J. C., Baumwollsamen-Globulin. **R. 122,** 123
A. S. T. M. Standards on textile materials 1950. American Soc. for testing materials, Philadelphia. (Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung). **B. 122,** 181
A. S. T. M. Standards on Rubber Products 1949. Methods of Testing Specification (A. S. T. M.-Normen für Kautschukprodukte). **B. 123,** 55
A. S. T. M. Symposium on Aging of Rubbers. (Vorträge über die Alterung von Gummimischungen). **B. 123,** 55
Aston, J. G., Helium an Titandioxyd. **T. 122,** 168
Auerbach, R., Zur Theorie der Muskelkontraktion. **W. K. 122,** 110
— Über elektrokinetische Quellungspotentiale. **W. K. 123,** 37

Baader, Th., Deformations-Meßgeräte. **R. 123,** 159
Baccaredda, M., s. G. Natta
Backus, J. K., s. H. A. Scherga
Bahlsen, H., Teigige Massen. **R. 123,** 177
Baker, H. R., E. G. Schafrin und W. A. Zisman, Monomolekulare Schichten. **T. 122,** 175
Bamford, C. H. und H. Tompa, Koazervation. **R. 123,** 159
Barth, H., Dämpfen von Drucken. **R. 122,** 187
Bartholomé, E. und H. Sachse, Aerosole. **R. 123,** 157
Bashford, L. A., R. S. Thomas und F. N. Woodward, Herstellung von Chemikalien aus Algen. **R. 123,** 172
Batzer, H., Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br., **T. 123,** 53
Baudoin, N. s. J. Roche
Bauer, W. H., H. Raich und G. R. Rauscher, Alaunseife und Benzol. **T. 122,** 177
Bawn, C. E. H. und R. F. J. Freeman, Hochpolymere Lösungen. **R. 123,** 167
Beall, G., Zellulose, Molgewvertlg. **R. 122,** 124
Bear, R. S., s. O. E. A. Bolduan
le Beau, D. S., Regeneriermittel für Kautschuk. I. **R. 123,** 163
— s. E. A. Hauser
Beck, F. H. u. a., s. R. Speiser
Becker, H., Oberflächenprüfung. **R. 122,** 120
Becker, K., s. M. Burger
Beebe, R. A. u. a., s. G. L. Kington
Beek, O., W. A. Cole, A. W. Ritschie und A. Wheeler, Metallfilme, Adsorptionswärmen. **T. 122,** 166
Behre, I. und A. Andresen, Kolloidchemische Betrachtungen über Kautschukmischungen. **R. 123,** 162
Benham, H. und L. Klee, Jodzahlbestimmung. **R. 122,** 59
Benoit, H. und C. Sadron, Molekülketten, Statistik. **R. 122,** 123
Bergmann, L. und Cl. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik. II. Band; Elektrizitätslehre VIII. **B. 123,** 151
Bernstein, R. B., s. D. Cubicciotti
— u. a., s. R. D. Misch
Bessonow, S. W., s. I. N. Plaksin
Bhattacharyya, R. N. u. a., s. S. Mukherjee
Van der Bie, G. J., Kautschuk, Oxydation. **R. 122,** 184
Biebl, R., Permeabilitätsversuche. **R. 122,** 188
— Zellphysiologische Beobachtungen. **R. 122,** 187
Bikerman, J. J., Adsorptionsgleichung v. Gibbs. **T. 122,** 168
— Oberflächenrauheit. **R. 122,** 120
— Tropfen auf Oberflächen. **R. 122,** 183
Biltz, M., Silberbromid, Ionenbeweglichkeit. **T. 122,** 171
Bimmermann, H. G. und R. E. Shrader, Neoprenprodukte. **R. 123,** 164
Blau, H. und J. R. Johnson, Glasiger Zustand radioaktiver Indikatoren. **R. 122,** 60

Bloch, J. M., Montmorillonit. **R. 122,** 182
Bohrer, J. u. a., s. T. Alfrey
Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear, Kollagenfasern. **R. 123,** 169
Bolton, M. J. u. a., s. W. Morrill
Bonauguri, E., s. G. Bozza
Bonhoeffer, F., Bunsengesellsch. **T. 122,** 178
Boonstra, B. B. S. T. und van Veersen, Zyclokautschuk als Füllstoff. **R. 123,** 163
Boot, J. C. G., Erdöl. **R. 122,** 62
Boudet, R. L., Schmiermittel, Grenzflächenspannung. **R. 122,** 61
Bovey, F. A. und I. M. Kolthoff, Emulsionspolymerisation IV. **R. 122,** 184
Bozza, G. und E. Bonauguri, Über die Doppelbrechung künstlicher Fasern. **O. 122,** 23
Breitenbach, J. W. und H. P. Frank, Polymerisate, inhomogene. **R. 123,** 165
— Entropie, Quellungen. **R. 123,** 168
— und H. Karlinger, Polymethacrylsäure, Quellung. **R. 122,** 186
— H. Preussler und H. Karlinger, Wachstumsfähigkeit, Polymerisate. **R. 123,** 167
Brenthel, F., Metallhüttenschlacken. **R. 123,** 175
Bresch, C., Bunsenges. **T. 122,** 179
Brinkmann, G., Katalytische Wirkungen von Aktivkohle. **O. 123,** 116
Brocard, J., Monokalziumaluminat. **R. 123,** 175
Brown, E. L., s. J. C. Harris
Bueche, A. M., Hochpolymere Moleküle. **R. 123,** 64
Bull, H. H., Monomolekular. Schichten. **T. 122,** 169
Burcik, E. J., Schäumen. **R. 123,** 159
Burdon, R. S., Surface Tension and the Spreading of Liquids. (Oberflächenspannung und Flüssigkeitsausbreitung). **B. 123.** 55
Burger, M. und K. Becker, Bier, Oxalatstudien. **R. 122,** 57
Burk, R. und O. Grummitt, Frontiers in Colloid Chemistry (Grenzen der Kolloidchemie) (Vol. VIII of Frontiers in Chemistry). **B. 122,** 113
Burk, R. E. und O. Grummitt, High Molecular Weight Organic Compounds Vol. 6, Frontiers in Chemistry. (Hochmolekulare organische Verbindungen). **B. 123,** 150
Burnett, J. D. und H. W. Melville, Vinylidenchlorid. I., II. **R. 123,** 166
Burst, J. F., Bericht: 171. Hauptvers. des AIMME. **T. 122,** 111
Burstall, F. H., G. R. Davies, R. P. Linsted und R. A. Wells, Chromatographie II., Adsorptionspapierstr. **R. 122,** 119
Buta, S., s. N. Allegretti
Butt, A. J. und E. A. Hauser, Harnkolloide u. Nierensteine. **T. 123,** 148

Calkin, J. B., Ionisationskonstante Zellulose. **T. 122,** 172
Campbell, J. R. und W. J. Skilling, Schwefelwasserstoff durch Torf, Absorption. **R. 123,** 155
Carr, C. W., I. M. Kolthoff, E. J. Meehan und D. E. Williams, Emulsionspolymerisation. I u. II. **R. 123,** 164, 165
— und L. Topol, Proteinlösungen. **R. 123,** 171
Carroll, B. H. u. a., s. W. West
Carron, M., s. W. Juda
Carter, D., s. P. Alexander
— C. P., s. J. L. Shereshefsky
Chertow, B. u. a., s. W. K. Lewis
Chessick, J. J. u. a., s. F. H. Healey
Chrismann, jr., C. H., s. H. W. Fox
Cibula, G., Öle für Metallbearbeitung. **R. 123,** 176
Cilbertson, J. L., s. F. L. Howard
De Clerck, J., Bier, Klären. **R. 122,** 57
Cohen, M. und N. Meyers, Korrosionsbehinderung. **T. 122,** 175
Cohn, E. J., F. R. N. Gurd u. a., Eiweißbestandteile. **R. 123,** 173
Colichman, E. L., Mizellen-Konzentrationen. **R. 123,** 154
Colson, R., Glycerin. **R. 123,** 153
Cole, W. A. u. a., s. O. Beek
Coock, A. und L. Talbott, Oberflächenhydrolyse. **T. 122,** 169
Cook, M. A. und J. C. Nixon, Filme wasserabstoßd. **R. 122,** 120
— und D. H. Pack, Adsorptionsisothermen, hohe Drucke. **R. 122,** 118
— s. M. E. Wadsworth
Corrin, M. L. u. a., s. S. H. Herzfeld
Cosgrove, J. D. und J. D. H. Strickland, Austausch einwert. Ionen. **R. 122,** 185
Cowan, J. C., Fette. **R. 122,** 182
Cowie, D. B., R. B. Roberts und I. Z. Roberts. Escherichia coli I—II. **R. 122,** 188
Cremer, E., Grundgesetzte, Adsorption. **R. 123,** 156
Crowe, R. W. und Ch. P. Smyth, Molekülrotation. **R. 122,** 117
Cubicciotti, D. und R. B. Bernstein. Oxydation der Metalle. **T. 122,** 174

Dale, W. J. u. a., s. I. M. Kolthoff
Davies, G. R. u. a., s. F. H. Burstall
— I. T., Bunsenges. **T. 122,** 179
Davis, L. E. und J. M. Rible, Schicht aus mehrwert. Ionen. **R. 122,** 118
— Ionenaustausch u. statistische Thermodynamik. I u. II. **R. 122,** 126
Dawson, T. R., C. M. Blow und G. Gee, Proceeding of the Second Rubber Technology Conference. (Bericht über die zweite Kautschuktechnologische Konferenz). **B. 122,** 115
Dean, R. B. und K. E. Hayes, Sorption an monomolekulare Schichten. Oberflächenwaage. **T. 122,** 177
— s. K. E. Hayes
Debaisieux, P., Biertrübungen. **R. 122,** 56
Deitz, V. R., s. D. J. de Lopez Gonzales
Delbecq, C. J. u. a., s. F. T. Wall
Demenew, N. W., N. N. Buinow u. a., Goldfilme. II. **R. 123,** 59
Dent, C. E., Aminosäurestoffwechsel. **R. 122** 56
Derbyshire, H. G., Silberhalogeniddispersionen. **T. 122,** 171
Dialer, M., Bunsenges. **T. 122,** 179
Dickel, G., Isotopentrennung mittels Ionenaustauschern. **R. 122,** 185
Doak, K. W., Mischpolymerisation. **R. 123,** 166
Dogatkin, B. A. und W. J. Gul, Kautschukquellung. II u. III. **R. 122,** 53, **R. 122,** 63
Donnally, L. H., Polymere, Verteilung im Gleichgewicht. **R. 123,** 165
Draper, A. L., s. W. O. Milligan

Drawert, H., Zellsaft. **R. 122,** 188
Drews, B. und H. Specht, Eiweißgewinnung Mycel-. **R. 122,** 55
Dshigit, O. M., A. W. Kisselew und K. G. Krassilnikow, Silikagel. **R. 122,** 52
Duclaux, J., Macromolécules et matières plastiques (Makromoleküle und plastische Stoffe). **B. 122,** 180
Durney, H. A. und W. A. Patrik, Flüssigkeitsoberflächen. **T. 122,** 168
Dvornik, I. u. a., s. E. Herrmann

Earland, C., s. P. Alexander
Ebert, L., Isopolykomplexe. **R. 123,** 61
— und H. Tschamler, Ideale u. beschränkt-id. Mischungen. **R. 123,** 57
Egloff, G., Erdöl, Chemikalien aus —. **R. 122,** 63
Elöd, E. und H. G. Fröhlich, Polyurethanfasern. **R. 122,** 186
— Kasein- und Zeinfasern. **R. 123,** 168
Emmett, P. H. u. a., s. T. L. Hill
Engelhardt, F., s. H. Kölbel
Engels, K., Kugelmühle. **R. 122,** 64
Escales, E., Kunststoffeninstituut in Delft. **R. 123,** 177
Eucken, A., Nickelkontakte. **R. 123,** 61
v. Euler, H., Reduktone. **R. 122,** 188
— Schwarze Johannisbeere. **R. 122,** 127

Fahlenbach, H., Metallkeramik. **R. 122,** 128
Fanning, R. J., s. J. W. Wood
Feigl, F., Qualitative Analysis by Spot Tests (Qualitative Analyse durch Tüpfelreaktionen). **B. 123,** 151
Fikentscher, H., Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Filhes, A., Öl-Extraktion. **R. 123,** 174
Florin, R. E. u. a., s. F. T. Wall
Flügge, S. und F. Trendelenburg, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. **B. 122,** 180
Foley, R. T. u. a., s. W. Morrill
Fontana, M. G. u. a., s. R. Speiser
Ford, T. F., G. A. Ramsdell und S. G. Landsman, Fallgeschwindigkeiten in Glyzerin. **T. 122,** 176
Förster, K., Über den Ostseeagar. **R. 123,** 172
Fox, H. W. und C. H. Chrismann jr., Oberflächenspannung, Ringmethoden. **T. 122,** 170
— E. M. Salomon und Zisman, Monomolekulare Filme. **R. 122,** 121
Frank, H. P., s. J. W. Breitenbach
Frank, U. F., Bunsengesellsch. v. 3.—6. Mai 1951. **T. 122,** 178
Freise, V., Bunsenges. **T. 122,** 179
Freyer, E. und V. B. Shelburne, Öl I. und II. Mitt. **R. 123,** 173
Frey-Wyssling, A. und K. Mühlethaler, Wurzelhaare, Feinbau. **R. 122,** 188
Fricke, R., Oberflächen. **R. 123,** 60
— und W. Neugebauer, Aluminiumoxyd, Ionenadsorption. **R. 122,** 117
Friedrich-Freksa, A. H., Bunsenges. **T. 122,** 179
Fröhlich, H. G., Theory of Dielectics (Theorie der Dielektrika). **B. 122,** 114
— Künstliche Proteinfasern. **R. 122,** 186
— s. E. Elöd
Fuoss, R. M., s. U. P. Strauss
Fuson, R. C., Advanced Organic Chemistry (Fortschritte der org. Chemie). **B. 123,** 55

Gaertner, H., Atmosphäre, getrübte. **R. 122,** 183
Garner, W. E., F. S. Stone und P. F. Tiley Adsorptionswärmen an Oxyden. **T. 122,** 166
Garton, F. L., Treibstoffe, flüssige. **R. 122,** 61
Georg, K., Gläser, optische. **R. 122,** 52
Getty, R., s. R. C. Merrill
Giegerich, W., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Fim. **T. 123,** 54
Gilliland, E. R. u. a., s. W. K. Lewis
Gladding, E. K., s. W. R. Remington
Glaeske, H. M., Würzefiltration. **R. 122,** 58
Glenn, E. E. jr., s. N. Hackerman
Goldfarb, R. D. und S. J. Weiler, Gelatineleime. **R. 122,** 53
Goldstein, G. und K. G. Stern, Desoxyribonucleinsäure. **R. 123,** 171
Good, R. J., Benetzungswinkel. **T. 122,** 172
Gordieyeff, V. A., Aerosole, Erzeuger. **T. 122,** 173
Gortner, R. A., Outlines of Biochemistry. (Abriß der Biochemie). **B. 122,** 51
Graf, L., Kristalline Stoffe, Bindungsart. **R. 122,** 117
Grahame, C. D., R. P. Larsen und M. A. Poth, Elektrokapill. Maxim., Quecks. **R. 122,** 117
Graig, D., A. E. Juve u. a., Kautschuk, I. **R. 123,** 164
Grandine, J. D. u. a., s. R. D. Vold
Grassmann, W. und K. Hannig, Elektrophorese, Trennung. **R. 122,** 63
Gray, P. P. und J. Stone, Bier, wildes. **R. 122,** 56
Greenwood, H. W., Pulvermetallurgie. **R. 123,** 175
Grubitsch, H., Pulvermetallurgie, Korrosion. **R. 122,** 128
Grummitt, O., s. R. E. Burk
Gründer, W., Schlämmen von Graphit usw. **R. 122,** 64
Guggenheim, E. A., Thermodynamics (Thermodynamik). **B. 122,** 114
Guilmart, Th., s. P. Parmat-Lucas
Gul, W. J., s. B. A. Dogatkin
Gulbransen, E. A., Kristallorientierung. **T. 122,** 175
Gupta, M. L. S. u. a., s. S. Mukherjee
Gurd, F. R. N. u. a., s. E. J. Cohn
Guthmann, K., Staubtechnik. **R. 122,** 64
Guthrie, J. D., s. C. L. Hoffpauir
Gyani, B. P., Silikagel II. **R. 122,** 119

Haas, H. u. a., s. T. Alfrey
— Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, **T. 123,** 53
— s. A. Münster
Haase, R., Bunsenges. **T. 122,** 178
Hackermann, N. und E. E. Glenn, jr., Stahl, Orientierung organ. Molek. **R. 122,** 118
— und H. R. Schmidt, Korrosionsinhibitoren. **R. 122,** 60
Halder, R., Schmierstoffprüfgeräte. **R. 122,** 63
Hall, Hooper, Review of Textile Progress Vol. I. 1949 (Überblick über die Fortschritte auf dem Textilgebiet). **B. 122,** 115

Haller, R., Färbungen. **R. 123,** 170
Hanning, K., s. W. Grassmann
Hargitay, B., Bunsenges. **T. 122,** 178
Harkins, W. D., Emulsionspolymerisation. II. Teil. **R. 122,** 125
— u. a., s. S. H. Herzfeld
— s. E. H. Loeser
— R. Mittelmann u. M. L. Corrin, Elektrolyte, langkett. koll. **R. 123,** 158
Harris, J. C. und E. L. Brown, Waschfähigkeit. I. **R. 123,** 170
Härtel, O., Wasserdurchlässigkeit pflanzlicher Organe. **R. 123,** 171
Hartmann, H., Oberflächenspannung. Lösungen. **R. 122,** 121
Haselmann, H. und H. Zahn, Haare, tierische. **R. 123,** 168
Hauffe, K., Zündervorgänge. **R. 123,** 175
Hauser, E. A., Bericht: 25. Koll.-Sympos. d. Am. Chem. Ges. **T. 123,** 145
— Bericht über die 171. Hauptversammlung des American Institute of Mining and Metallurgical Enginers. St. Louis Miss., 19.—22. Febr. 1951, hinsichtlich kolloidinteressierender Beiträge. **T. 122,** 111, 112
— Bericht über die Tagung der Abt. f. Kolloid-Chemie der Am. Chem. Gesellsch. in Boston, Mass. v. 1.— 5. April 1951 und in Cleveland, Ohio vom 8.—12. April 1951. **T. 122,** 166
— Das Fehlen der Naturphilosophie in unserer Erziehung. **O. 123,** 33
— und D. S. le Beau, Kieselsäure und Tonerde, koll. **T. 123,** 147
— s. A. J. Butt
Häussermann, H. und W. Kangro, Oberflächenspannung. **R. 122,** 120
Hayes, K. E. und R. B. Dean, Monomolekulare Schichten. **T. 122,** 169
— s. R. B. Dean
Healey, F. H., J. J. Chessick und A. C. Zettlemoyer, Adsorption v. Gasen an Metallen. **T. 122,** 173
Hegetschweiler, R., Seidenfibroin. **R. 123,** 64
Heilbrunn, L. V. u. W. L. Wilson, Die Zellteilungsverhütung. **R. 123,** 172
Heintz, H. J., Seifen. **R. 123,** 177
Heller, W. und H. Oppenheimer, Polymere Folien, Verformungen. **T. 123,** 148
de Hemptinne, Y., Hefebruch. **R. 122,** 58
Henglein, F. A., Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 53
Hengstenberg, J., Ber. üb. d. erweit. makromol. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Herfeld, H. und K. Sohre, Pelzfelle. **R. 122,** 59
— u. a., s. F. Stather
Herb, S. F. u. a., s. P. L. Nichols
Heric-Morley, E. L. u. a., s. E. L. Pace
Hermans, P. H., Untersuchung über die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bei Kunstseiden nach einer von E. Elöd angegebenen Methode. **O. 122,** 1
— und D. Vermaas, Zellulose-Gele I u. II. **R. 123,** 62
Herrmann, E., I. Dvornik, O. Korolić und V. Matković, Kolloidchemische Probleme bei der Trennung des Rotschlamms von der Aluminatlösung im Rahmen des Bayer-Verfahrens. **O. 123,** 22
— S. Maricic und I. Dvornik, Über das Fließverhalten des dispersen Systems Rotschlamm in Natriumaluminatlösung als Hilfsmittel der Kennzeichnung seiner Zustandseigenschaften. **O. 123,** 129
— und J. Stipetic, „Ausrührvorgang" bei Tonerdehydrat. **R. 123,** 174
Herzfeld, S. H., M. L. Corrin und D. Harkins, Dodecylammoniumchlorid, Mizellenkonz. **R. 123,** 158
— A. Roginsky, M. L. Corrin und W. D. Harkins, Styrol, Emulsionspolymerisation. **R. 122,** 125
Hill, F. N. und P. W. Selwood, Nickel-Katalysatoren. **R. 122,** 183
Hill, T. L., Grenzflächen. **T. 122,** 169
— Oberflächenenergie. **R. 123,** 58
— P. H. Emmett und L. G. Joyner, Adsorptionsisotherme. **T. 122,** 167
Hoard, S. u. a., s. S. Ross
Hoffpauir, C. L. und J. O. Guthrie, Baumwollerzeugnisse, Ionenaustausch. **R. 122,** 124
Hofmeister, L., Quantitative Mikroinjektion. **R. 123,** 172
Högel, G., Bericht über die Tagung d. Deutsch. Glastechn. Ges. in Frankfurt/M. am 22. u. 23. Mai 1951. **T. 123,** 53
Holmes, J. M., s. A. G. Keenan
Holzapfel, L., Bunsenges. **T. 122,** 178
Honig, J. M., s. L. H. Reyerson
van Hook, A., s. C. F. Turner
Hopff, H., Ber. üb. d. erweit. makromol. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Horine, L. F., Kieselgur (Brauerei). **R. 122,** 57
Hotop, W., s. R. Kieffer
Hottenroth, B., Die Pektine und ihre Verwendung. **B. 123,** 56
Hough, F. W., B. B. Wood jr. und M. J. Rzasa, Adsorption an Gas-Flüssigkeitsgrenzfl. **T. 122,** 176
Houwink, R., Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. **B. 123,** 150
— Fundamentals of Synthetic Polymer Technology (Grundlagen der Technologie synthetischer Hochpolymerer). **B. 122,** 114
Hovey, A. G., Mischpolymerisation, Öle. **R. 123,** 168
Howard, F. L. und J. L. Culbertson, Benetzungswärmen. **R. 123,** 155
Hoyer, H., Wasserstoffbrückenbildung und chromatographische Trennbarkeit. **O. 122,** 142
— Wasserstoffbrückenbildung und elektrographische Isomerentrennung. **W. K. 122,** 164
Hückel, P., Filzbildung. **R. 122,** 186
Hurley, B. R., s. H. A. Smith
Hurst, R. und M. A. Jermyn, Magnesium u. Säuren. **R. 122,** 117
Husemann, E., Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Hunger, J. und F. Pawlek, Elektronenmikroskop in Metallkunde. **R. 123,** 175

Jaeger, G., W. Koehler und F. Stapelfeldt, Wärmeleitzahlen oxydkeram. Werkst. **R. 122,** 60
James, T. H. und W. Vanselow, Photographische Theorie u. Chromatogr. **T. 122,** 171
Jankowski, R., s. G. Keppeler
Jebsen-Marwedel, H., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Ffm. **T. 123,** 53
Jellinek, H. H. G., Emulsionen. **R. 123,** 158
Jenckel, E., Bunsenges. **T. 122,** 179
Jerlov, N. G., Schwebestoffe im Meere. **R. 122,** 63

Jermolenko, N. F. und S. A. Lewina, Azetylzellulose. **R. 122,** 183
Jermyn, M. A., s. R. Hurst
Jettmar, W. und F. C. Roesler, Zur „kapillaren Hydrodynamik" nach H. Jebsen-Marwedel. **O. 123,** 2
Johnson, P., s. A. E. Alexander
Johnson, J. R., s. H. Blau
Joly, M., Oberflächenfilme. **R. 122,** 121
Joyner, L. G. u. a., s. T. L. Hill
Juda, W. und M. Carron, Austauscher. **R. 122,** 185
Juhola, A. J. und E. O. Wiig, Holzkohle. I u. II. **R. 122,** 118
Jürgen-Lohmann, L., s. R. Wintgen
Juve, A. E. u. a., s. D. Graig

Kahn, D. S., Proteinmolekel. **R. 123,** 171
Kainer, F., Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer-Tropsch. **B. 122,** 51
— Herstellung von Vinylestern. **P. B. 123,** 40
— Vinylchloridkunststoffe. **R. 123,** 170
Kalbanowskaja, A. S., P. A. Rehbinder und O. I. Lukjanowa, Kautschuklösungen. **R. 123,** 162
— und P. A. Rehbinder, Kautschuklösungen. **R. 123,** 162
Kaljanowa, K. A., s. S. S. Wojutzki
Karlinger, H. u. a., s. J. W. Breitenbach
Karzownik, B. A., s. S. M. Lipatow
Katz, W., Korrosion. **R. 123,** 175
Keenan, A. G. und J. M. Holmes, Adsorption v. Stickstoff usw. **R. 123,** 58
Keiderling, W., Blutplasma. **R. 122,** 127
Keller W. D., Bericht: 171. Hauptvers. des AIMME. **T. 122,** 112
Keller, R. und B. V. Pisha, Krebsproblem. **R. 123,** 173
Kempf, H. Th. und J. Reitstötter, Zur Oberflächenspannung der Paraffine. **W. K. 123,** 38
Keppeler, G. und R. Jankowski, Glasfäden. **R. 122,** 60
Kern, W., Ber. üb. d. erweit. makromol. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Kieffer, R. und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe. **B. 123,** 55
Kiesskalt, S. und G. Matz, Kornverteilungen, spezifische Oberfl. **R. 123,** 58
— Schwingmahlung. **R. 122,** 64
Kington, G. L., R. A. Beebe u. a., Adsorbierte Molekeln, Entropie. **R. 123,** 156
Kimball, G. E., s. H. Makrowitz
Kisselew, A. W. u. a., s. O. M. Dshigit
Kittsley, S. L., Ammoniumamalgam. **T. 122,** 177
Klee, L. und G. H. Benham, Jodzahl. **R. 122,** 59
— s. H. Benham
Klenk, E., Fette, Biologie. **R. 122,** 55
Kluge, J., Schmierung als Grenzflächenvorgang. **R. 123,** 176
Knappwost, A., Bunsenges. **T. 122,** 179
Koehler, W. u. a., s. G. Jaeger
Kohn, H., Staubmeßwesen. **R. 123,** 177
Kölbel, H. und F. Engelhardt, Fischer-Tropsch-Synth. **R. 122,** 122
Kolloid-Gesellschaft, Vorläufiges Programm der 2. wiss. Arbeitstagung der Kolloid-Ges.; vorl. Tagungsprogramm. **123,** 1
Kolthoff, I. M. u. a., s. C. W. Carr
— W. J. Dale und I. K. Miller, Butadiene. III. **R. 123,** 165
König, H., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Ffm. **T. 123,** 54
Koningsberger, C., s. G. J. van Amerongen
Konrad, E., Kautschuk. **R. 123,** 164
Korelic, O., s. E. Herrmann
Kortüm, G., Kolorimetrie und Spektralphotometrie, eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. **B. 122,** 50
Kostron, H., Metallograph. Korngrößenmessung I, II. **R. 122,** 60
Kramer, H., Kugelmühlen. **R. 123,** 177
Krannich, W., Kunststoffe im technischen Korrosionsschutz. Handbuch für Vinidur und Oppanol. **B. 123,** 152
Krassilnikow, K. G. u. a., s. O. M. Dshigit
Kratky, O., Bunsenges. **T. 122,** 178
Krekeler, K., Metallspritzen. **R. 122,** 128
Krenkler, K., s. G. Spengler
Krienke, C. F., Ölprüfgeräte. **R. 123,** 176
Krücke, E., Bunsenges. **T. 122,** 179
Kruse, J., Über den Deformationsmechanismus füllstoffbeschwerter Kautschuk-Vulkanisate. **O. 122,** 65
Kuczynski, G. C. und I. N. Zavarina, Pulvermetallurgie. **R. 122,** 60
Kuhn, H., Fadenmoleküle in Lösung. **R. 123,** 159
Kuhn, W., Bunsengesellsch. **T. 122,** 178
Kuschinsky, G. und F. Turba, Atomyosin. **R. 122,** 56
Kusminski, A. S. und N. N. Leshnew, Kautschuk, Struktur. **R. 122,** 53

Landsman, S. G. u. a., s. T. F. Ford
Lang, H., Zur Auswertung osmotischer Messungen. **W. K. 122,** 165
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. **B. 123,** 150
Lapidus, L. und N. R. Amundson, Adsorption in Säulen. **R. 123,** 154
Larsen, R. P. u. a., s. D. C. Grahame
Lassettre, E. N. u. a., s. R. Speiser
Lauer, F. J., Natrium-Ätherosole. **O. 122,** 99
Lauffer, M. A., s. H. K. Schachmann
Lawrence, J. H. und J. G. Hamilton, Advances in Biological and Medical Physics. (Fortschritte der biologischen und medizinischen Physik). **B. 122,** 116
Lebedew, A. W. u. a., s. I. I. Shukow
Lehmann, G., Erdölgemische, Viskosität. **R. 122,** 63
Lepingle, M., Staube und Aerosole. **R. 122,** 64
Leshnew, N. N., s. A. S. Kisminski
Lettré, H., Bunsenges. **T. 122,** 179
Lewis, W. K., E. R. Gilliland und B. Chertow, Adsorpt. Gleichgewicht. I. II. III. **R. 123,** 154, 155
Lieneweg, F., Temperaturmessung. **B. 123,** 151
Lindroth, St., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Ffm. **T. 123,** 53
Linnet, E. R. und A. P. Williams, Adsorptionsvermögen, Zuckerkohle. **R. 122,** 119
Linsted, R. P. u. a., s. F. H. Burstall
Lipatow, S. M., B. A. Karzownik u. a. Stärkestruktur II. **R. 123,** 62
Littman, T. M., s. F. D. Maslan
Loeser, E. H. und W. D. Harkins, Oberflächen fester Stoffe. XXI. **R. 123,** 156

de Lopez Gonzales, D. J. und V. R. Deitz, Bentonit. **T. 122,** 172
Lord, D. D., Polyoxymethylenmonostearat, Broterweichung. **R. 123,** 173
Lorenz, P. B., Strömungspotential, Elektroosmose. **T. 122,** 173
Lösche A., Die Doppelbrechung von Eiweißlösungen bei (mechanischer) Rotation. **O. 122,** 94
Löw, I. u. S. Argoud, Carotine, Chromatographie. **R. 122,** 128
Lüers, H., Brauwürze. **R. 122,** 58
— Hefe. **R. 122,** 58
— Melanoidine. **R. 122,** 59
Lundin, H., Amylasen. **R. 122,** 57

Magat, M., s. R. L. Scott
Magne, F. C., E. J. Hughes und E. L. Skau, Baumwollsaatöl. **R. 123,** 173
Makrowitz, H. und G. E. Kimball, Polyacrylsäure-Lösungen. **R. 122,** 185
Malmberg, E. W., s. K. N. Trueblood
Mändl, B., Biere, Eiweißstabilisierung. **R. 122,** 56
Manegold, E., Grundriß der Kolloidkunde. **B. 123,** 54
Maricic, S. u. a., s. E. Herrmann
Mark, H. und A. V. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymeric Systems. (Physikalische Chemie von hochpolymeren Systemen). **B. 122,** 179
Marvel, C. S. und R. D. Rands, jr., Organische Säure, III. Trennung. **R. 123,** 156
Maschka, A. und A. Mendl, Leinölstandölkochung. **R. 122,** 121
Maslan, F. D. und T. M. Littman, Adsorption an aktiviert. Kohlenst. **T. 122,** 167
Mathot, V., Kettenverzweigungen. **R. 123,** 61
Matkovic, V. u. a., s. E. Herrmann
Mayer, H., Physik dünner Schichten. Teil I. Herstellung, Dickemessung, Optische Eigenschaften. **B. 123,** 152
McAtee, J. L., Bericht: 171. Hauptvers. des AIMME. **T. 122,** 112
McCartney, J. T., B. Seligman u. a. Elektronenmikr. Metalloxydkatalys. **R. 122,** 121
McDonald, H. J. u. a., s. R. D. Misch
McLaren, K., Waschwirkung und Adsorption. **R. 123,** 169
Meehan, E. J. u. a., s. C. W. Carr
Meggy, A. B., Färben, Theorie. **R. 122,** 126
Mellier, M. Th., Sterine des Palmöls. **R. 123,** 174
Melville, H. W. und A. J. R. Murray, Ultraschall-Abbau. **R. 123,** 168
Merker, R. L. und W. A. Zisman, Adsorption hydrophob. u. hydrophil. Molek. **T. 122,** 176
Merril, R. C. und R. Getty, Ilmenitschwarz. **R. 122,** 123
— und R. W. Spencer, Natriumsilikat, Gelatinierung. **R. 122,** 122
Meunier, P., s. Y. Raoul
Meyer, K. H., Bunsenges. **T. 122,** 179
— und J. Fellig, Hyaluronsäure. **R. 122,** 55
Meyer-Döring, H. H., Elektrophorese bei Verletzungen. **R. 123,** 173
Meyers, N., s. M. Cohen
Miers, J. C. u. a., s. T. H. Schultz
Mille, E. u. a., s. S. Ross
Miller, I. K. u. a., s. I. M. Kolthoff
Milligan, W. O., Bericht: 171. Hauptvers. des AIMME. **T. 122,** 112
— Streudiagramme. **T. 122,** 177
— und C. S. Morgan, Kohlenwasserstoffe, adsorbiert. **T. 122,** 166
— und A. L. Draper, Seife — Wasser. II. **T. 123,** 146
Millot, G., Tagungsber.: 171. Hauptvers. des AIMME. **T. 122,** 111
Milovidov, P. F., Physik und Chemie des Zellkerns. I. Teil. **B. 123,** 153
Mirnik, M. und B. Težak, Silberjodid, Fällung II. **R. 122,** 122
Misch, R. D., R. B. Bernstein und H. J. McDonald, Palladiumkathode. **R. 122,** 119
Mitchison, J. M., Amoeba, Doppelbrech. **R. 122,** 127
— Blutzellen. **R. 122,** 127
Mochel, W. E. und J. B. Nichols, Neopren III. Molgewvertlg. **R. 122,** 124
Mohler, H., Elektronentheorie der Chemie. **B. 123,** 150
Molvein, E. A., Bunsenges. **T. 122,** 179
Montgomery, E. A. V. und J. White, Hefe. **R. 122,** 57
Moore, W. J., Aktivierte Adsorption, Kationen-Diffusion und Oxydation bei Metallen. **T. 122,** 174
Morgan, C. S., s. W. O. Milligan
Morre, A. T., L. W. Scott u. a., Baumwolle, Quellung. **R. 122,** 186
Morrill, W., R. T. Foley und M. J. Bolton, Silberlegierungen. **T. 122,** 175
Mukherjee, A. K., Fluidität. **R. 122,** 182
— M. L. S. Gupta u. R. N. Bhattacharyya, Ionenaustauschharze, synthet. **R. 122,** 185
Müller, F. H., Bemerkung zum mechanischen Relaxations-Spektr. kautschukelast. Subst. **W. K. 122,** 109
— Bericht über die 50. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsengesellsch. f. phys. Chem. in Göttingen v. 3.—6. Mai 1951. **T. 122,** 178
— Bericht über d. erweit. makromolek. Kolloquium am 1. u. 2. Juni 1951 im Forschungsinstitut f. makromolek. Chemie Freiburg/Br. **T. 123,** 52
— Die Physik der Hochpolymeren und die allgemeine physikalische Grundlagenforschung. **O. 123,** 66
Münster, A., Bunsenges. **T. 122,** 179
— und H. Haas, Zellulosemolekül. **R. 122,** 124
Münzinger, W. N., Kunstleder-Handbuch. **B. 123,** 56
Murray, A. J. R., s. H. W. Melville

Nachod, F. C., Ion exchange, theory and application (Ionen-Austausch, Theorie und Anwendung). **B. 122,** 181
Natta, G. und M. Baccaredda, Ultraschallwellen. **R. 123,** 64
Naumann, A., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Ffm. **T. 123,** 54
Neihof, R. und K. Sollner, Mosaikmembranen, Permeabilität I. **R. 123,** 57
Nens, S., s. K. Ueberreiter
Neugebauer, W., s. R. Fricke
Neuhoeffer, O., Flotationsmittel. **R. 123,** 58
Newing, M. J., Silikone in Benzollösung. **R. 123,** 158

Nichols, J. B., s. W. E. Mochel
— R. W. Riemenschneider und S. F. Herb, Linolsäure, usw. **R. 122,** 54
Nixon, J. C., s. M. A. Cook
Nolle, A. W., Meßmethoden für gummiähnliche Stoffe. **R. 123,** 160
— Gummiartige Stoffe, dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 123,** 160

O'Hara, J. B. und C. F. Prutton, Vinylchlorid. **R. 123,** 165
Oppenheimer, H., s. W. Heller
Orthmann, H. J., s. K. Ueberreiter
Ovenston, T. C. J., Chromatographie im Sprengstofflab. **R. 122,** 52

Pace, E. L., D. J. Sasmor und E. L. Heric-Morley, Methan, adsorbiert. **T. 122,** 167
Panitsch, R. M., s. S. S. Wojutzki
Parisot, A., Synthetische Fasern u. Fette. **R. 123,** 174
Parmat-Lucas, P. und Th. Guilmart, Absorption in homologen Reihen. **R. 123,** 155
Patnode, H. M., s. M. R. J. Wyllie
Patrik, W. A., s. H. A. Durney
Pattle, R. E., Schaumprüfung I, II. **R. 123,** 158
Pauli, W., Gold, koll. **R. 123,** 157
— Schwefel, koll. **R. 123,** 156
Pecksieder, M. E., Protoplasma. **R. 122,** 187
Pennington, D. E. u. a., s. E. D. Alleman
Perner, E. S., Fluorochromierung junger Blätter. **R. 123,** 172
Peters, F., Über Hohlraumsysteme I/1: Der Luftgehalt von Nitrozellulose- (Kollodium-) Gelen und Membranen. **O. 122,** 37
2. Die stereometrische Struktur in Gegenwart und unter Ausschluß von Luft hergestellter Nitrozellulose- (Kollodium-) Membranen. **O. 123,** 16
Petersen, C., Korngrößenmessung. **R. 123,** 175
Petersen, W., Schwimmaufbereitung und Ultraschall. **R. 123,** 177
Pierce, C. und R. N. Smith, Kapillarität des Adsorbens. **R. 123,** 155
Pilgrim, E., Entdeckung der Elemente. **B. 122,** 182
Pinazzi, C., Kautschuk. **R. 123,** 163
Plaksin, I. N. und S. W. Bessonow, Benetzbarkeit, Metalle u. Sulfidminer. **R. 122,** 119
Poddubny, I. J. u. a., s. I. I. Shukow
Polson, A., Diffusion. **R. 122,** 116
Portzehl, H., Kollodiumhülsen. **R. 123,** 177
Posner, A. M. und A. E. Alexander. Oberflächenspannung. **R. 123,** 58
Poth, M. A. u. a., s. C. D. Grahame
Pouradier, J. u. A. M. Venet, Gelatine, Struktur. I. u. II. **R. 123,** 62
Preston, J. M. und G. D. Joshi, Die Morphologie regenerierter Zellulosefasern. **O. 122,** 6
Preussler, H. u. a., s. J. W. Breitenbach
Prutton, C. F., s. J. B. O'Hara
Putilowa, I. N., L. G. Gindin und L. M. Moros, Seifen. **R. 122,** 52

Raich, H. u. a., s. W. H. Bauer
Rainer, H., Sinterkörper. Cu-Fe. **R. 122,** 61
Ramsdell, G. A. u. a., s. T. F. Ford
Rands, R. D., s. C. S. Marvel
Raoul, Y. und P. Meunier, Molekulardestillation. **R. 123,** 176
Rauscher, G. R. u. a., s. W. Bauer
Rauschning, S., Fleischbouillon, Ersatz in Nährböden. **R. 123,** 177
Reiner, H., Twelve Lectures an Theoretical Rheology. (12 Vorlesungen über theoretische Rheologie). **B. 122,** 181
Reininger, H., Metallspritzpistolen. **R. 122,** 128
— Dauerwechselfestigkeit poröser Silumin-Gamma-Sandgußteile. **R. 123,** 176
Reitstötter, J., s. H. Th. Kempf
Remington, W. R. und E. K. Gladding. Nylon, Färben. **R. 122,** 187
Reyerson, L. H. und J. M. Honig, Adsorption an Rutil. **T. 123,** 148
Rhodin, jr. T. N., Adsorptionsanisotropie. **T. 122,** 167
Rible, J. M., s. L. E. Davis
Rice, F. O. und E. Teller, The structure of matter. (Struktur der Materie). **B. 122,** 180
Richardson, E. G., Emulsionen. **R. 123,** 61
Riemenschneider, R. W. u. a., s. P. L. Nichols
Riemschneider, R. und B. Rohrmann, Drosophila. **R. 123,** 174
Riseman, J., s. M. D. Schoenberg
Ritschie, A. W., s. O. Beek
Roche, J. und N. Baudoin, Koprapreßkuchen. **R. 123,** 173
Roesler, F. C., s. Jettmar
Roginsky, A. u. a., s. S. H. Herzfeld
Rohrer, E., Hefeflockung. **R. 122,** 58
Rohrmann, B., s. R. Riemschneider
Roll, A., Ultraschall u. elektrolyt. Vorgänge. **R. 123,** 153
Ross, S., E. Mille und S. Hoard, Schäumen. **T. 122,** 176
Rothen, A., Proteinfilme. **T. 122,** 170
The Rubber Age, Rubber Red Book 1949 (Kautschuk-Rotbuch 1949. Ein Führer durch die Gummiindustrie). **B. 122,** 115
Rushbrooke, G. S., Introduction to Statistical Mechanics, (Einführung in die statistische Mechanik). **B. 122,** 113
Rzasa, M. J. u. a., s. E. W. Hough
Rzymkowski, J., Photographische Entwickler. **R. 123,** 176

Sachse, H., s. E. Bartholomé
Sadron, C., Ber. über d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 53
— s. H. Benoit
Saides, A. L. und S. L. Pupko, Kollagen. **R. 123,** 174
Salomon, E. M. u. a., s. H. W. Fox
Salomon, G., Kautschukgifte. **R. 122,** 183
Salquain, J., Lanital u. künstl. Proteinfasern. **R. 122,** 126
Sandegreen, E. und S. Säverborn, Bierschaum. **R. 122,** 57
Saraswat, H. C. und A. Singh, Die Kinetik der Bildung von Adsorptionsfilmen aus Thymolblau. **O. 123,** 100
Sasmor, D. J. u. a., s. E. L. Pace
Sato, K., Stärke in Benzol. **R. 122,** 124
— Thixotrope Gele. **R. 122,** 123
Savary, P., Fettsäuren. **R. 122,** 58
Säverborn, S., s. E. Sandegreen
Scatchard, G., Adsorptionsisotherme v. Gibbs. **T. 122,** 168

Schachman, H. K. und M. A. Lauffer, Sedimentations-Konstante. **R. 123,** 177
Schaefer, Cl., s. L. Bergmann
Schafrin, E. G. u. a., s. H. R. Baker
Schauenstein, E. u. E. Treiber, Ultraviolett-Absorptionsspektra von Aktomyosin. **R. 123,** 172
Scheele, W. und Th. Timm, Der Fließvorgang bei Polymerisaten und seine Analogie zur dielektrischen und mechanischen Dispersion. **O. 122,** 129
Scherga, H. A. und J. K. Backus, Strömungsdoppelbrechung. **T. 122,** 173
Schleicher, J. und L. Simonetti, Melasse. **R. 122,** 58
Schmidt, H., Fortschritte der Serologie. I, II. **B. 122,** 116
Schnegg, H., Mikroorganismen, (Gefriertrocknung). **R. 122,** 55
Schoenberg, M. D., J. Riseman u. a., Polystyrol-Lösungen. **R. 123,** 167
Schott, H. u. a., s. R. D. Vold
Schramm, G., Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 53
Schreiner, H., Über den Einfluß der Schüttart von festen gepulverten Adsorbentien auf die Gasadsorption. **O. 123,** 113
Schubert, J., Radioaktive Isotopen. **T. 122,** 177
Schubert, R. u. a., s. F. Stather
Schultz, T. H., J. C. Miers, H. S. Owens u. a. Pektinatfilme. **R. 123,** 169
Schultze, K., Über Randlinien- und Randwinkelhysteresen. **O. 122,** 43
Schulz, G. V., Bunsenges. **T. 122,** 178
— Ber. üb. d. makromol. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Schulze, W. M. H., Massekerntechnik. **R. 123,** 175
Schürch, O., G. Viollier und H. Süllmann Kniegelenkergüsse, Elektrophor. Untersuchg. **R. 122,** 127
Schwab, G. M., Legierungskatalysatoren. **R. 123,** 60
— Silber. **R. 122,** 128
Schwaben, R. s. H. Umstätter
Scott, L. W., s. A. T. Moore
Scott, R. L. und M. Magat, Ouellg. vernetzt. Kautschuks. III. **R. 122,** 125
Scott-Blair, G. W., A survey of general and applied rheology. (Überblick über die allgemeine und angewandte Rheologie). **B. 123,** 149
Sears, F. W., Principles of Physics (Prinzipien der Physik). **B. 122,** 181
Seligman, B. u. a., s. J. T. McCartney
Selwood, P. W., s. F. N. Hill
Shelburne, V. B., s. E. Freyer
Shereshefsky, J. L. und C. P. Carter, Gleichgew. Flüssigkeit, Dampf I. **R. 122,** 52
Shrader, R. E., s. H. G. Bimmermann
Shukow, I. I., I. J. Poddubny und A. W. Lebedew, Kautschuk, Lösungen II. **R. 122,** 54
Signer, R., Ber. über d. erweit. makromol. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 52
Silbereisen, K., Bier, Kolloidchem. **R. 122,** 57
Simha, R., Viskosität. **R. 122,** 122
Simnad, M. T., Oberflächenchemie von Metallen. **T. 122,** 175
Singh, A., s. H. C. Saraswat
Singleterry, C. R. und L. A. Winberger, Seifenmizellen. **T. 123,** 147
Sinn, G., s. R. Wintgen
Sippel, A., Die Verfeinerung des Wannenmodells der Zellulose (Zur Frage der Zellulose-Modifikation II). **O. 122,** 20
Skaupy, Fr., Metallpulver. **R. 122,** 128
Skilling, W. J., s. J. R. Campbell
Smekal, A., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Ffm. **T. 123,** 54
Smetkin, J. A., s. S. S. Wojutzki
Smets, G., s. M. C. de Wilde
Smith, H. A. u. B. R. Hurley, Fettsäuren auf Gasruß. Berechnung der Teilchengröße. **R. 122,** 183
Smith, E. F. und A. P. Wangsgard, Photoelastische Bestimmungen. **R. 122,** 126
Smith, R. N., s. C. Pierce
Smyth, Ch. P., s. R. W. Crowe
Sohre, K., s. H. Herfeld
Sollner, K., s. R. Neihof
Späth, W., Kautschukprüfung. **R. 122,** 184
Specht, H., s. B. Drews
Speiser, R., F. H. Beck M. G. Fontana und E. N. Lassettre. Passivierung von Metallen. **T. 122,** 174
Spencer, R. W., s. R. C. Merrill
Spengler, G. und K. Krenkler, Adsorption von Kohlenwasserstoffen. II. **R. 123,** 156
v. Stackelberg, M., Polarographische Arbeitsmethoden. **B. 123,** 152
Stage, H., Trennverfahren, destillative. **R. 122,** 64
Stamm, A. J., Zellulose, spez. Vol. **R. 122,** 124
Stapelfeldt, F. u. a., s. G. Jaeger
Stather, F., H. Herfeld R. Schubert u. a. Gerbstoffe, synthet. **R. 122,** 59
Staubforschungsinstitut, Staub. Heft 22. **B. 122,** 182
Steigmann, A., Photograph. aktive Verunreinig. **T. 122,** 171
Stieger, A., Elektrochemie. I. Teil: Theoretische Grundlagen. **B. 122,** 50
Stipetić, J., s. E. Herrmann
Stolze, F., Flotation, Xanthate. **B. 123,** 177
Stone, F. S. u. a., s. W. E. Garner
— s. P. P. Gray
Strauß, U. P. und R. M. Fuoss, Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridoniumbromid bei 25°. **R. 122,** 123
Strickland, J. D. H., s. J. D. Cosgrove
Stuart, H. A., Kurzes Lehrbuch der Physik. **B. 123,** 151
Süllmann, H. u. a., s. O. Schürch

Teitelbaum, B. J., T. A. Gortalowa u. a., Oberflächenentmischung I. **R. 123,** 59
Teorell, T., Bunsenges. **T. 122,** 178
Težak, B., Fällungserscheinungen I. **R. 122,** 119
— „Methorik". **R. 122,** 119
— s. M. Mirnik
Theander, O., s. A. Westlin
Thirion, P., Latex-Industrie. **R. 123,** 161
— Schutzschichten, Porigkeit. **R. 123,** 175
Thiele, H., Praktikum der Kolloidchemie. **B. 122,** 179
Thomas, R. S., s. L. A. Bashford
Thompson, T. R., Silberhalogenide, Adsorption. **T. 122,** 171
Tiley, P. F. u. a., s. W. E. Garner
Timm, Th., s. W. Scheele
Tödt, F., Oxydhäute. **R. 122,** 60

Tomberg, V., Koagulationsstudien an Viskoselösungen. **W. K. 123,** 39
Tompa, H., s. C. H. Bamford
Tompkins, E. R., Trennung des Radiums vom Barium. **R. 122,** 185
Topol, L., s. Ch. W. Carr
Treiber, E., s. E. Schauenstein
Treloar, L. R. G., Quellung vernetzter Polymer. **R. 122,** 124
Trommsdorf, E., Ber. üb. d. erweit. makromolek. Kolloquium, Freiburg/Br. **T. 123,** 53
Trueblood, K. N. und E. W. Malmberg, Chromatographie an Kieselsäure-Celit. **R. 123,** 154
Tschamler, H., Chlorex. **R. 123,** 153
— s. L. Ebert
Turba, F., s. G. Kuschinsky
Turner, C. F. und A. van Hook, Schwefel und Eis, koll. **R. 123,** 159

Ueberreiter, K. und S. Nens, Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- u. Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren. Teil I. Distyrol und ein hochpolymeres Styrol. **O. 123,** 92
— und H. J. Orthmann, Die Viskosität glasigen Selens von 0°—100° C. **O. 123,** 84
Ulmann, M., Über Zustandsänderungen in verdünnten Stärkelösungen. 1. Mitt. Chromatographische Untersuchungen. **O. 123,** 105
Umstätter, H., Viskositätsmessungen, absolut. **R. 122,** 63
— und R. Schwaben, Strukturmechanik rheonomer Systeme: XVII. Quasiviskosität und Strukturviskosität. **O. 122,** 134
Ussing, H., Bunsenges. **T. 122,** 179

Vanselow, W., s. T. H. James
van Veersen, G. J., s. B. B. S. Boonstra
Venet, A. M., s. J. Pouradier
Vermaas, D., s. P. H. Hermans
Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids. (Theorie der Stabilität lyophober Kolloide). **B. 123,** 149
Vickerstaff, Th., The Physical Chemistry of Dyeing. (Physikalische Chemie des Färbens). **B. 123,** 153
Viollier, D. u. a., s. O. Schürch
Vogel, Edw. H., Biere, wilde. **R. 122,** 56
Vold, R. D., J. D. Grandine und H. Schott, Seifen, Röntgendiagramme. **T. 123,** 147

van der Waals, J. H., Makromolekulare Lösungen. **R. 122,** 123
van der Waarden, M., Ruß-Dispersionen. **R. 123,** 61
Wadsworth, M. E. und M. A. Cook, Ionenaustauschharze, Theorie. **T. 122,** 172
Waeser, B., Zentrifugieren. **P. B. 123,** 140
Wagner, C., Liesegang'sche Ringe. **R. 122,** 117
Wagon, H., Pneumatische Förderanlagen. **R. 122,** 64
Wall, F. T., R. E. Florin und C. J. Delbecq, Mischpolymerisation. **R. 123,** 164
Walling, C., Oberflächen, Säurestärken. **R. 122,** 120
Wangsgard, A. P., s. E. F. Smith
Warburg, O., Bunsenges. **T. 122,** 178
Watson, J. H. L., A. E. Léger und C. Quellet, Cuprenfaser. **R. 123,** 169
Weber, H. H., Bunsensellsch. **T. 122,** 178
Wecke, F. und W. A. Kaminsky, Zement. **B. 122,** 181
Wegener, W., Dehnungsspannungsmesser. **R. 122,** 186
Weiss, F., Kunststoffe in der Textilveredlung. **R. 123,** 170
Weiler, S. J., s. R. D. Goldfarb
Wells, R. A. u. a., s. F. H. Burstall
West, W., B. H. Carroll und D. L. Whitcomb, Photographische Emulsionen. **T. 122,** 170
Westlin, A. und O. Theander, Die Elektroosmose von Torf. **O. 122,** 153
Weyl, W. A., Verformbark., Sprödigk. **R. 122,** 59
Wheeler, A., s. O. Beek
Whitcomb, D. L. u. a., s. W. West
White, J., s. E. A. V. Montgomery
Wicke, E., Oxydische Kontakte. **R. 123,** 60
Wickert, H., Tg. Deutsch. Glastechn. Ges. Ffm. **T. 123,** 54
Wiig, E. O., s. A. J. Juhola
de Wilde, M. C. und G. Smets, Mischpolymerisation. **R. 123,** 63
Williams, A. P., s. E. R. Linner
Wilson, W. L., s. L. V. Heilbrunn
Winberger, L. A., s. C. R. Singleterry
Winkler, H. G. F., Struktur u. Eigenschaften der Kristalle. **B. 123,** 152
Winterfeld, K., Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie. **B. 122,** 115
Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation II. Polystyrol-Latices mit Nekal: Methodisches, Teilchenzahl und Emulgatormenge. **O. 122,** 144
III. Styrol- und 2-Chlorbutadien-Latices mit Nekal und Natriumoleat. **O. 122,** 148
IV. Die Emulsionspolymerisation von Chloropren mit Hilfe von Poly-Chloropren-Keimen. **O. 123,** 11
— und G. Sinn, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation. I. Teilchenzahl und Teilchengröße bei der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Nekal. **O. 122,** 103
Wirtz, K., s. K. F. Alexander
Wojutzki, S. S., J. A. Smetkin R. M. Panitsch und K. A. Kaljanowa, Latex, synthet. **R. 122,** 54
Wolarowitsch, M. P. und M. F. Nikitina, Straßenbitumen. R. 123, 64
Wolff, J. P., Schwermetallseifen. **R. 123,** 57
Woljak, L. D., Oberflächenspannung. **R. 123,** 59
Wood, B. B. u. a., s. E. W. Hough
Wood, J. W. und R. J. Fanning, Harze aus Chilte- und Guayule-Kautsch. **R. 123,** 163
Woodward, F. N., s. L. A. Bashford
Wörner, Th., Isolieröle Gasfestigkeit. **R. 122,** 62
Wunderly, Ch., Protein. **R. 122,** 188
Wyllie, M. R. J. und H. M. Patnode, Membrane, Kationenaustauscher. **R. 123,** 57

Zart, A., Kunstseide und Stapelfaser. **B. 122,** 51
Zettlemoyer, A. C. u. a., s. F. H. Healey
Zisman, W. A. u. a., s. H. R. Baker
— u. a., s. H. W. Fox
— s. R. L. Merker
Zorn, H., Schmieröl-Zusatzstoffe. **R. 122,** 62

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 122 und 123 (1951)

O. = Originalarbeit, **R.** = Referat, **B.** = Bücherbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht **PS.** = Patent-Sammelber., **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**122** oder **123**) an, die zweite die Seitenzahl

Absorption in homologen Reihen, Parmat-Lucas und Guilmart. **R. 123,** 155
Adsorbierte Molekeln, Entropie, Kington, Beebe u. a. **R. 123,** 156
Adsorpt.-Gleichgewicht, I. II. III., Lewis, Gilliland u. a. **R. 123,** 154, 155
Adsorption, aktivierte —, Moore. **T. 122,** 174
— an aktiviert. Kohlenstoff, Maslan u. Littman. **T. 122,** 167
— von Gasen an Metallen, Healey, Chessick u. a. **T. 122,** 173
— von Gasmischg., Arnold. **R. 122,** 118
— an Gasflüssigkeitsgrenzfl., Hough, Wood u. a. **T. 122,** 176
— hydrophob. u. hydrophil. Moleküle, Merker und Zisman. **T. 122,** 176
— v. Stickstoff usw., Keenan u. Holmes. **R. 123,** 58
— Grundgesetze, histor., Cremer. **R. 123,** 156
— von Kohlenwasserstoff, 1. Mitt., Spengler und Krenkler. **R. 123,** 156
— an Rutil, Reyerson. **T. 123,** 148
— in Säulen, Amundson und Lapidus. **R. 123,** 154
Adsorptionsanisotropie an Einkrist., Rhodin. **T. 122,** 167
Adsorptionsfilme aus Thymolblau, Saraswat und Singh. **O. 123,** 100
Adsorptionsgleichung v. Gibbs, Bikerman. **T. 122,** 168
Adsorptionsisotherme, Hill, Emmett u. a. **T. 122,** 167
— hohe Drucke, Cook und Pack. **R. 122,** 118
— v. Gibbs, Scatchard. **T. 122,** 168
Adsorptionsvermögen, Zuckerkohle, Linner und Williams. **R. 122,** 119
Aerosole, Erzeuger, Gordieyeff. **T. 122,** 173
— Bartholomé und Sachse. **R. 123,** 157
Aktivkohle, katalytische Wirkungen, Brinkmann. **O. 123,** 116
Aktomyosin, Schauenstein und Treiber. **R. 123,** 172
Alaunseife u. Benzol, Bauer, Raich u. a. **T. 122,** 177
Aluminiumoxyd, Ionenadsorption, Fricke und Neugebauer. **R. 122,** 117
Aminosäurestoffwechsel, Dent. **R. 122.** 56
Ammoniumamalgam, Kittsley. **T. 122,** 177
Amoeba, Doppelbrechung, Mitchison. **R. 122,** 127
Amylasen, Lundin. **R. 122,** 57
Atmosphäre, getrübte —, Gaertner. **R. 122,** 183
Atomyosin, Kuschinsky, Turba. **R. 122,** 56
Austausch einwertiger Ionen, Cosgrove und Strickland. **R. 122,** 185
Austauscher, Juda und Carron. **R. 122,** 185
Azetylzellulose, Jermolenko und Lewina. **R. 122,** 183

Baumwolle, Quellung, Moore, Scott u. a. **R. 122,** 186
Baumwollerzeugnisse, Ionenaustausch- —, Hoffpauir und Guthrie. **R. 122,** 124
Baumwollsaatöl, Magne, Hughes u. a. **R. 123,** 173
Baumwollsamen-Globulin, Arthur und Saik. **R. 122,** 123
Bayer-Verfahren, Herrmann, Dvornik u. a., **O. 123,** 22
Benetzungswärmen, Howard und Culbertson. **R. 123,** 155
Benetzungswinkel, Good. **T. 122,** 172
Bentonit, de Lopez Gonzales und Deitz. **T. 122,** 172
Bierschaum, Sandegreen und Säverborn. **R. 122,** 57
Bier, Klären, De Clerck. **R. 122,** 57
Bier, kolloidchemisch., Silbereisen. **R. 122,** 57
— Oxalatstudien, Burger und Becker. **R. 122,** 57
— wildes —, Gray und Stone. **R. 122,** 56
Biere, Eiweißstabilisierung, Mändl. **R. 122,** 56
— wilde —, Vogel. **R. 122,** 56
Biertrübung, Debaisieux. **R. 122,** 56
Biochemie, Gortner. **B. 122,** 51
Blut, Eiweißbestandteile, Cohn und Gurd. **R. 123,** 173
Blutplasma, Keiderling. **R. 122,** 127
Blutzellen, Mitchison. **R. 122,** 127
Brauwürze, Lüers. **R. 122,** 58
Butadien, III., Kolthoff, Dale u. a. **R. 123,** 165

Carotine, Chromatographie, Löw Argoud. **R. 122,** 128
Chemie, pharmazeut. —, Winterfeld. **B. 122,** 115
Chemikalien aus Algen, Bashford, Thomas und Woodward. **R. 123,** 172
Chromatographie, Ovenston. **R. 122,** 52
— II. Adsorptionspapierstreifen, Burstall, Davies u. a. **R. 122,** 119
— an Kieselsäure-Celit, Trueblood u. Malmberg. **R. 123,** 154
Chlorex, Tschammler. **R. 123,** 153
Cuprenfaser, Watson, Léger u. a. **R. 123,** 169

Dämpfen von Drucken, Barth. **R. 122,** 187
Dauerfestigkeit porös. Silumin-Gamma-Sandgußteile, Reininger. **R. 123,** 176
Deformations-Meßgeräte, Baader. **R. 123,** 159
Dehnungsspannungsmesser, Wegener. **R. 122,** 186
Desoxyribonucleinsäure, Goldstein u. Stern. **R. 123,** 171
Dielektrika, Fröhlich. **B. 122,** 114
Diffusion, Polson. **R. 122,** 116
Dodecylammoniumchlorid, Mizellenkonz. Herzfeld, Corrin u. a. **R. 123,** 158
Drosophila, Riemschneider und Rohrmann. **R. 123,** 174
Dünne Schichten, Teil I., Mayer. **B. 123,** 152

Eiweißchemie Anson, Edsall und Bailey. **B. 122,** 51
Eiweißgewinnung, Mycel-—, Drews und Specht. **R. 122,** 55
Eiweißlösungen, Doppelbrechg., Lösche. **O. 122,** 94
Elastizität, Plastizität und Struktur d. Mat. Houwink. **B. 123,** 150
Elektrochemie, I., Stieger. **B. 122,** 50
Elektrolyte, langkett. koll., Harkins, Mittelmann. **R. 123,** 158
Elektronenmikroskop in Metallkunde, Hunger und Pawlek. **R. 123,** 175
Elektronentheorie der Chemie, Mohler. **B. 123,** 150
Elektrophorese bei Verletzungen, Meyer-Döring. **R. 123,** 173
Elektrophorese, Trennung, Grassmann und Hannig. **R. 122,** 63
Elektroosmose, Strömungspotential, Lorenz. **T. 122,** 173
— von Torf. Westlin und Theander. **O. 122,** 153
Elemente, Entdeckung der —, Pilgrim. **B. 122,** 182
Emulsionen, Jellinek. **R. 123,** 158
— Richardson. **R. 123,** 61
Emulsionspolymerisation, II. Harkins. **R. 122,** 125
— I. Styrol, Wintgen und Sinn. **O. 122,** 103
— II., Wintgen und Jürgen-Lohmann. **O. 122,** 144
III. **O. 122,** 148
IV. **O. 123,** 11
— I. u. II., Carr, Kolthoff u. a. **R. 123,** 164
Emulsionspolymerisationen. IV., Bovey und Kolthoff. **R. 122,** 184
Entropie, Quellungen, Breitenbach und Frank. **R. 123,** 165
Erdöl, Boot. **R. 122,** 62
— Chemikalien aus —, Egloff. **R. 122,** 63
Erdölgemische, Viskosität —, Lehmann. **R. 122,** 63
Escherichia coli I—II, Cowie, Roberts u. a. **R. 122,** 188
Exakte Naturwissenschaften, Ergebnisse der —, Flügge u. Trendelenburg, Bd. 22 u. 23. **B. 122,** 180
Experimentalphysik, II. Band, Bergmann und Schaefer. **B. 123,** 151

Fadenmoleküle in Lösung, Kuhn. **R. 123,** 159
Fallgeschwindigkeit in Glyzerin, Ford, Ramsdell u. a. **T. 122,** 176
Fällungserscheinungen, Težak. **R. 122,** 119
Färben, Theorie, Meggy. **R. 122,** 126
Färbungen, Haller. **R. 123,** 170
Fasern, Doppelbrechung künstlicher —, Bozza und Bonauguri. **O. 122,** 23
Fette, Cowan. **R. 122,** 182
— Klenk. **R. 122,** 55
Fettsäuren, Savary. **R. 122,** 58
— auf Gasruß, Smith und Hurley. **R. 122,** 183
Fibrinogengerinnung, Allegretti und Buta. **R. 122,** 127
Filme, monomolekulare, Fox, Salomon u. a. **R. 122,** 121
— wasserabstoßend., Cook und Nixon. **R. 122.** 120
Filzbildung, Hückel. **R. 122,** 186
Fischer-Tropsch-Synthese, Kölbel und Engelhardt. **R. 122,** 122
Fleischbouillon, Ersatz, Rauschning. **R. 123,** 177
Fließvorg. bei Polymerisaten, Scheele und Timm. **O. 122,** 129
Flotation, Xanthate, Stolze. **R. 123,** 177
Flotationsmittel, Neuhoeffer. **R. 123,** 58
Fluidität, Mukherjee. **R. 122,** 182
Fluorochromierung junger Blätter, Perner. **R. 123,** 172
Flüssigkeitsoberlächen, Durney und Patrik. **T. 122,** 168
Förderanlagen, pneumatische, Wagon. **R. 122,** 64

Gasadsorption an Pulvern, Schreiner. **O. 123,** 113
Gelatinen I. u. II. Struktur, Pouradier und Venet. **R. 123,** 62
Gelatineleime, Goldfarb und Weiler. **R. 122,** 53
Gele, thixotrope, Sato. **R. 122,** 123
Venet. **R. 123,** 62
Gerbstoffe, synthet., Stather, Herfeld, Schubert u. a. **R. 122,** 59
Gläser, optische, Georg. **R. 122,** 52
Glasfäden, Keppeler und Jankowski. **R. 122,** 60
Glasiger Zustand, radioaktive Indikatoren, Blau und Johnson. **R. 122,** 60
Gleichgewicht, Flüssigkeit, Dampf, Shereshefsky und Carter. **R. 122,** 52
Glyzerin, Colson. **R. 123,** 153
Gold, kolloides, Pauli. **R. 123,** 157
Goldfilme II., Demenew, Buinow u. a. **R. 123,** 59
Grenzflächen, Hill. **T. 122,** 169
Gummiartige Stoffe, dynam.-mechan. Eigenschaften, Nolle. **R. 123,** 160
Gummimischungen, Alterung, ASTM. **B. 123,** 55

Haare, tierische, Haselmann und Zahn. **R. 123,** 168
Harnkolloide und Nierensteine, Butt und Hauser. **T. 123,** 148
Harze aus Chilte- u. Guayule-Kautsch., Wood und Fanning. **R. 123,** 163

Hefe, Lüers. **R. 122,** 58
— Mongomery und White. **R. 122,** 57
Hefebruch, de Hemptinne. **R. 122,** 58
Hefeflockung, Rohrer. **R. 122,** 58
Helium an Titandioxyd, Aston. **T. 122,** 168
Hochpolymere, Houwink. **B. 122,** 114
— Moleküle, Buechе. **R. 123,** 64
— Systeme Band II, Physikalische Chemie, Mark und Tobolsky. **B. 122,** 179
— Lösungen, I.—IV., Bawn und Freeman. **R. 123,** 167
— Physik der —, allgem. Grundlagenforsch., Müller. **O. 123,** 66
— Styrol I., Distyrol usw., Ueberreiter und Nens. **O. 123,** 92
Hochmolekulare organische Verbindungen, Burk und Grummitt. **R. 123,** 150
Hohlraumsysteme I/2, Peters. **O. 123,** 16
Holzkohle, I. und II. Mitt., Juhola u. Wiig. **R. 122,** 118
Hyaluronsäure, Meyer und Fellig. **R. 122,** 55

Ideale u. beschränkt-ideale Mischungen, Ebert u. Tschamler. **R. 123,** 57
— — Viskosität, Ebert und Tschamler. **R. 123,** 57
Ilmenitschwarz, Merrill und Getty. **R. 122,** 123
Ionenaustausch u. statistische Thermodynamik I. u. II., Davis. **R. 122,** 126
— Theorie und Anwendung, Nachod. **B. 122,** 181
Ionenaustauschharze, synth., Mukherjee, Gupta u. a. **R. 122,** 185
— Theorie, Wadsworth und Cook. **T. 122,** 172
Isolieröle, Gasfestigkeit, Wörner. **R. 122,** 62
Isopolykomplexe, Ebert. **R. 123,** 61
Isotope, radioaktive, Schubert. **T. 122,** 177
Isotopentrennung mittels Ionenaustauscher, Dickel. **R. 122,** 185

Jodzahl, Klee und Benham. **R. 122,** 59
Jodzahlbestimmung, Benham und Klee. **R. 122,** 59
Johannisbeere, schwarz, v. Euler. **R. 122,** 127

„Kapillare Hydrodynamik", Jettmar u. Roesler. **O. 123,** 2
Kapillarität des Adsorbens, Pierce und Smith. **R. 123,** 155
Kasein- und Zeinfasern, Elöd und Fröhlich. **R. 123,** 168
Kautschuk, Lösungen II., Shukow, Poddubny und Lebedew. **R. 122,** 54
— Oxydation, Van der Bie. **R. 122,** 184
— Struktur, Kusminski und Leshnew. **R. 122,** 53
— III., Quellung, Dogatkin und Gul. **R. 123,** 63
— Quellung von vulkanisiertem —, Dogatkin und Gul. **R. 122,** 53
— III. Quellung vernetzten —, Scott und Magat. **R. 122,** 125
Kautschuk, Van Amerongen. **R. 123,** 161
— I, II, Van Amerongen, Koningberger u. a. **R. 123,** 161
— I., Graig, Juve u. a. **R. 123,** 164
— Synth., Entwicklung, Konrad. **R. 123,** 164
— Pinazzi. **R. 123,** 163
Kautschukgifte, Salomon. **R. 122,** 183
Kautschuklösungen, Kalbanowskaja, Rehbinder u. a. **R. 123,** 162
Kautschuk-Mischungen, kolloidchem. Behre und Andresen. **R. 123,** 162
Kautschukprodukte, Normen, ASTM. **B. 123,** 55
Kautschukprüfung, Späth. **R. 122,** 184
Kautschuk-Rotbuch. **B. 122,** 115
Kautschuktechnol. Konferenz, Dawson u. a. **B. 122,** 115
Kautschuk-Vulkanisate, Deformationsmechanismus, Kruse. **O. 122,** 65
Kettenverzweigungen, Mathot. **R. 123,** 61
Kieselgur (Brauerei), Horine. **R. 122,** 57
Kieselsäure und Tonerde, koll., Hauser und Le Beau. **R. 123,** 147
Kniegelenkergüsse, elektrophor. Untersuchg., Schürch, Viollier u. a. **R. 122,** 127
Koazervation, Bamford und Tompa. **R. 123,** 159
Kohlenwasserstoffe, Milligan u. Morgan. **T. 122,** 166
Kohlenwasserstoff-Synthese, Kainer. **B. 122,** 51
Kollagen, Saides und Pupko. **R. 123,** 174
Kollagenfasern, Bolduan und Bear. **R. 123,** 169
Kollodiumhülsen, Portzehl. **R. 123,** 177
Kolloidchemie, Grenzen der —, Burk-Grummitt. **B. 122,** 113
— Praktikum, Thiele. **B. 122,** 179
Kolloid-Ges. vorläuf. Tagungsprogramm. **123,** 1
Kolloidkunde, Grundriß, Manegold. **B. 123,** 54
Kolloid-Wissenschaft, Alexander und Johnson. **B. 122,** 113
Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Kortüm. **B. 122,** 50
Kontakte, oxydische, Wicke. **R. 123,** 60
Koprapreßkuchen, Roche und Baudin. **R. 123,** 173
Korngrößenmessung, Petersen. **R. 123,** 175
Kornverteilungen, spezif. Oberfl., Kießkalt und Matz. **R. 123,** 58
Korrosion, Katz. **R. 123,** 175
Korrossionsbehinderung, Cohen und Meyers. **T. 122,** 175
Korrossionsinhibitoren, Hackermann und Schmidt. **R. 122,** 60
Krebsproblem, Keller und Pisha. **R. 123,** 173
Kristalline Stoffe, Bindungsart, Graf. **R. 122,** 117
Kristallorientierung, Gulbransen. **T. 122,** 175
Krystalle, Struktur und Eigenschaften, Winkler. **B. 123,** 152
Kugelmühle, neuartige —, Engels. **R. 122,** 64
— Kramer. **R. 123,** 177
Kunstleder-Handbuch, Münsinger. **R. 123,** 56
Kunstseide und Stapelfaser, Zart. **B. 122,** 51

Kunstseiden, physikalische Eigenschaften, Hermans. **O. 122,** 1
Kunststoffe in der Textilveredlung, Weiss. **R. 123,** 170
„Kunststoffeninstituut" in Delft, Escales. **R. 123,** 177

Lanital u. künstl. Proteinfasern, Salquain. **R. 122,** 126
Latex-Industrie, Thirion. **R. 123,** 161
Latex, synthet., Wojutzki, Smetkin u. a. **R. 122,** 54
Legierungskatalysatoren, Schwab. **R. 123,** 60
Leinölstandölkochung, Maschka und Mendl. **R. 122,** 121
Liesegangsche Ringe, Wagner. **R. 122,** 117
Ligninsulfosäure, Alleman, Pennington u. a. **R. 123,** 62
Linolsäure, usw., Nichols, Riemenschneider u. a., **R. 122,** 54
Lyophobe Kolloide, Theorie d. Stabilität, Verwey und Overbeek. **B. 123,** 149

Magnesium u. Säuren, Hurst und Jermyn. **R. 122,** 117
Makromolekulare Lösungen, van der Waals. **R. 122,** 123
Makromoleküle und plastische Stoffe, Duclaux. **B. 122,** 180
Massekerntechnik, Schulze. **R. 123,** 175
Melanoidine, Lüers. **R. 122,** 59
Melasse, Schleicher und Simonetti. **R. 122,** 58
Membrane, Kationenaustauscher, Wyllie und Patnode. **R. 123,** 57
Meßmethoden f. gummiähnl. Stoffe, Nolle. **R. 123,** 160
Metalle u. Sulfidminer., Benetzbarkeit, Plaksin und Bessonow. **R. 122,** 119
Metallfilme, Beek, Cole u. a. **T. 122,** 166
Metallhüttenschlacken, Brenthel. **R. 123,** 175
Metallkeramik, Fahlenbach. **R. 122,** 128
Metallographie, Korngrößenmessungen I u. II, Kostron. **R. 122,** 60
Metalloxydkatalysatoren, elektronenmikr., McCartney, Seligman u. a. **R. 122,** 121 121
Metallpulver, Skaupy. **R. 122,** 128
Metallspritzen, Krekeler. **R. 122,** 128
Metallspritzpistolen, Reininger. **R. 122,** 128
Methan, adsorb., Pace, Sasmor u. a. **T. 122,** 167
Mikroinjektion, Hofmeister. **R. 123,** 172
„Methorik", Težak. **R. 122,** 119.
Mikroorganismen, Schnegg. **R. 122,** 55
Mischpolymerisation, de Wilde und Smets. **R. 123,** 63
— IV, Alfrey, Bohrer u. a. **R. 123,** 166
— Doak. **R. 123,** 166
— Wall, Florin u. a. **R. 123,** 164
Mizellen-Konzentrationen, Colichman. **R. 123,** 154
Molekulardestillation, Raoul und Meunier. **R. 123,** 176
Molekülketten, Benoit und Sadron. **R. 122,** 123
Molekülrotation, Crowe und Smyth. **R. 122,** 117
Monokalziumaluminat, Brocard. **R. 123,** 175
Monomolekulare Schichten, Baker, Schafrin u. a. **T. 122,** 175
— Bull. **T. 122,** 169
— Hayes und Dean. **T. 122,** 169
Montmorillonit, Bloch. **R. 122,** 182
Mosaikmembranen, Permeabilität I., Neihof u. Sollner. **R. 123,** 57
Muskelkontraktion, Auerbach. **W. K. 122,** 110

Natrium-Ätherosole, Lauer. **O. 122,** 99
Natriumsilikat, Gelatinierung, Merrill u. Spencer. **R. 122,** 122
Naturphilosophie, Hauser. **O. 123,** 33
Neopren, Molgewvertlg. III., Mochel und Nichols. **R. 122,** 124
Neoprenprodukte, Bimmermann und Shrader. **R. 123,** 164
Nickel-Katalysatoren, Hill und Selwood. **R. 122,** 183
Nickelkontakte, Eucken. **R. 123,** 61
Nitrozellulose, Luftgehalt, Peters. **O. 122,** 37
Nylon, Färben, Remington und Gladding. **R. 122,** 187

Oberflächen, Fricke. **R. 123,** 60
— Walling. **R. 122,** 120
— fester Stoffe, Loeser und Harkins. **R. 123,** 156
Oberflächenchemie von Metallen, Simnad. **T. 122,** 175
Oberflächenenergie, Hill. **R. 123,** 58
Oberflächenentmischung, I., Teitelbaum u. Gortalowa. **R. 123,** 59
Oberflächenfilme, Joly. **R. 122,** 121
Oberflächenhydrolyse, Cook u. Talbott. **T. 122,** 169
Oberflächenprüfung, Becker. **R. 122,** 120
Oberflächenrauheit, Bikerman. **R. 122.** 120
Oberflächenspannung, Häussermann und Kangro. **R. 122,** 120
— Posner u. Alexander. **R. 123,** 58
— Woljak. **R. 123,** 59
— u. Flüssigkeitsausbreitung, Burdon. **B. 123,** 55
— Lösungen, Hartmann. **R. 122,** 121
— Ringmethode, Fox und Chrismann. **T. 122,** 170
Oberflächenwaage, Dean, Hayes. **T. 122.** 177
Öl, I. u. II., Freyer und Shelburne. **R. 123,** 173
Öle für Metallbearbeitung, Cibula. **R. 123,** 176
— Mischpolymerisation, Hovey. **R. 123,** 168
Öl-Extraktion, Filhes. **R. 123,** 174
Ölprüfgeräte, Krienke. **R. 123,** 176
Organische Chemie, Lehrbuch, Langenbeck. **B. 123,** 150
— Fortschritte, Fuson. **B. 123,** 55
Organische Säuren, Trennung, Marvel und Rands. **R. 123,** 156
Osmotische Messungen, Lang. **W. K. 122,** 165
Ostseeagar, Förster. **R. 123,** 172
Oxydation der Metalle, Cubiciotti und Bernstein. **T. 122,** 174
Oxyde, Garner, Stone u. a. **T. 122,** 166
Oxydhäute, Tödt. **R. 122,** 60

Palladiumkathode, Misch, Bernstein und McDonald. **R. 122,** 119
Paraffine, Oberflächensp., Kempf u. Reitstötter. **W. K. 123,** 38
Passivierung v. Metallen, Speiser, Beck u. a. **T. 122,** 174
Pektinatfilme, Schultz, Miers u. a. **R. 123,** 169
Pektine, Hottenroth. **B. 123,** 56
Pelzfelle, Herfeld und Sohre. **R. 122,** 59
Permeabilitätsversuche, Biebl. **R. 122,** 188
Physik, biolog. u. mediz. (Advances in biological and medical physics), Lawrence und Hamilton. **B. 122,** 116
— Prinzipien, Sears. **B. 122,** 181
Photoelastische Bestimmungen, Smith u. Wangsgard. **R. 122,** 126
Photographisch aktive Verunreinigungen, Steigmann. **T. 122,** 171
— Emulsionen, West, Carroll u. a. **T. 122,** 170
— Theorie u. Chromatogr., James und Vanselow. **T. 122,** 171
— Entwickler, Rzymkowski. **R. 123,** 176
Physikalische Chemie d. Färbens, Vickerstaff. **B. 123,** 153
Physik, kurzes Lehrbuch der —, Stuart. **B. 123,** 151
Polarographische Arbeitsmethoden, v. Stackelberg. **B. 123,** 152
Polyakrylsäure-Lösungen, Makrowitz und Kimball. **R. 122,** 185
Polyelektrolyte, Strauss und Fuoss. **R. 122,** 123
Polymere, Verteilung im Gleichgewicht, Donnallym. **R. 123,** 165
— Folien, Verformung, Heller und Oppenheimer. **T. 123,** 148
Polymerisate, inhomogene, Breitenbach und Frank. **R. 123,** 165
— Wachstumsfähigkeit, Breitenbach u. Preußler. **R. 123,** 167
Polymethacrylsäure, Quellung, Breitenbach und Karlinger. **R. 122,** 186
Polyoxymethylenmonostearat, Broterweichung, Lord. **R. 123,** 173
Polystyrol-Lösungen, Schoenberg und Riseman. **R. 123,** 167
Polyurethanfasern, Elöd und Fröhlich. **R. 122,** 186
Protein, Wunderly. **R. 122,** 188
Proteinfasern, künstliche —, Fröhlich. **R. 122,** 186
Proteinfilme, Rothen. **T. 122,** 170
Proteinlösungen, Carr und Topol. **R. 123,** 171
Proteinmolekel, Kahn. **R. 123,** 171
Protoplasma, Pecksieder. **R. 122,** 187
Pulvermetallurgie, Kuczynski und Zavarina. **R. 122,** 60
— Kieffer und Hotop. **B. 123,** 55
— Greenwood. **R. 123,** 175
— Korrosion, Grubitsch. **R. 122,** 128

Quecksilber, elektrokapill. Maxim., Grahame, Larsen u. a. **R. 122,** 117
Quellung vernetzter Polymer., Treloar. **R. 122,** 124
Quellungspotentiale elektrokinetische, Auerbach. **W. K. 123,** 37

Randlinien- und Randwinkelhysteresen, Schultze. **O. 122,** 43
Reduktone, v. Euler. **R. 122,** 188
Regeneriermittel für Kautschuk, I., le Beau. **R. 123,** 163
Relaxations-Spektrum kautschukelastischer Substanzen, Müller. **W. K. 122,** 109
Rheologie, 12 Vorlesungen über theoretische —, Reiner. **B. 122,** 181
— allgem. u. angew., Scott-Blair. **B. 123,** 149
Rotschlamm in Natriumaluminatlösung, Fließverhalten, Herrmann, Maricic u. a. **O. 123,** 129
Ruß-Dispersionen, van der Waarden. **R. 123,** 61

Schäumen, Ross, Mille u. a. **T. 122,** 176
— Burcik. **R. 123,** 159
Schaumgummi, **R. 123,** 163
Schaumprüfung, I. u. II., Pattle. **R. 123,** 158
Schicht aus mehrwert. Ionen, Davis und Rible. **R. 122,** 118
Schlämmen v. Graphit usw., Gründer. **R. 122,** 64
Schmiermittel, Grenzflächenspannung, Boudet. **R. 122,** 61
Schmierölzusatzstoffe, Zorn. **R. 122,** 62
Schmierstoffprüfgeräte, Halder. **R. 122,** 63
Schmierung als Grenzflächenvorgang, Kluge. **R. 123,** 176
Schutzschichten, Porigkeit, Thirion. **R. 123,** 175
Schwebestoffe, im Meere, Jerlov. **R. 122,** 63
Schwefel und Eis, koll., Turner und van Hook. **R. 123,** 159
— koll., Pauli. **R. 123,** 156
Schwefelwasserstoff durch Torf, Absorption, Campbell und Skilling. **R. 123,** 155
Schwermetallseifen, Wolff. **R. 123,** 57
Schwimmaufbereitung und Ultraschall Petersen. **R. 123,** 177
Schwingmahlung, Kiesskalt. **R. 122,** 64
Sedimentations-Konstante, Schachmann und Lauffer. **R. 123,** 177
Seidenfibroin, Hegetschweiler. **R. 123,** 64
Seife — Wasser II., Milligan und Draper. **T. 123,** 146
Seifen, Heinz. **R. 123,** 177
— Putilowa und Gindin. **R. 122,** 52
— Röntgendiagramme, Vold, Grandine u. a. **T. 123,** 147
Seifenmizellen, Singleterry und Winberger. **T. 123,** 147
Selen, glasiges, Ueberreiter und Orthmann. **O. 123,** 84
Serologie I. u. II., Schmidt. **B. 122,** 116
Silber, Schwab. **R. 122,** 128
Silberbromid, Ionenbeweglichkt., Biltz. **T. 122,** 171
Silberhalogenide, Adsorption, Thompson. **T. 122,** 171
Silberhalogeniddispersionen, Derbyshire. **T. 122,** 171
Silberjodid, Fällung, Fällungserscheinungen I. u. II., Mirnik und Težak. **R. 122,** 122
Silberlegierungen, Morrill, Foley u. a. **T. 122,** 175
Silikagel, Dshigit, Kisselew und Krassilnikow. **R. 122,** 52
— II., Gyani. **R. 122,** 119
Silikone in Benzollösung, Newing. **R. 123,** 158
Sinterkörper, Cu-Fe-, Rainer. **R. 122,** 61

Soretkoeffizienten —, Alexander. **R. 123,** 57
Stahl, Orientierg. organ. Molek., Hackerman und Glenn. **R. 122,** 118
Stärke in Benzol, Sato. **R. 122,** 124
Stärkelösungen, I. Chromatogr. von Zustandsänderungen, Ulmann. **O. 123,** 105
Stärkestruktur, II., Lipatow Karzownik u. a. **R. 123,** 62
Statistische Mechanik, Rushbrooke. **B. 122,** 113
Staub, Herausgegeb. v. Staubforschungsinst., Düsseldorf. **B. 122,** 182
Staube und Aerosole, Lepingle. **R. 122,** 64
Staubmeßwesen, Kohn. **R. 123,** 177
Staubtechnik, Guthmann. **R. 122,** 64
Sterine d. Palmöls, Mellier. **R. 123,** 174
Straßenbitumen, Wolarowitsch und Nikitina. **R. 123,** 64
Streudiagramme, Milligan. **T. 122,** 177
Strömungsdoppelbrechung, Scherga u. Backus. **T. 122,** 173
Struktur der Materie, Rice und Teller. **B. 122,** 180
Strukturmechanik XVII, Umstätter und Schwaben. **O. 122,** 134
Styrol, Emulsionspolymerisation, Herzfeld, Roginsky u. a. **R. 122,** 124
Synth. Fasern u. Fette, Parisot. **R. 123,** 174

Tagungsberichte: 171. Hauptvers. des AIMME, Hauser. **T. 122,** 111
— Kolloid-Chemie; d. Am. Chem. Ges., Hauser. **T. 122,** 166
— 25. Koll. Sympos. d. Am. Chem. Ges., Hauser. **T. 123,** 145
— Bunsengesellsch., Müller. **T. 122,** 178
— Makromolekul. Kolloquium, Freiburg/Br., Müller. **T. 123,** 52
— Glastechnisch. Ges. Ffm., Högel. **T. 123,** 53
Teigige Massen, Bahlsen. **R. 123,** 177
Temperaturmessung, Lieneweg. **B. 123,** 151
Textilgebiet, Fortschritte, Hall und Hooper. **B. 122,** 115
Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung 1950. **B. 122,** 181
Thermodynamik, Guggenheim. **B. 122,** 114
Thermoosmose, Alexander und Wirtz. **R. 123,** 57
Tonerdehydrat, Herrmann und Stipetic. **R. 123,** 174
Treibstoffe, flüssige —, Garton. **R. 122,** 61
Trennung des Radiums vom Barium, Tompkins. **R. 122,** 185
Trennverfahren, destillative, Stage. **R. 122,** 64
Tropfen auf Oberflächen, Bikerman. **R. 122,** 183
Tüpfelreaktionen, Feigl. **B. 123,** 151

Ultraschall u. elektrolyt. Vorgänge, Roll. **R. 123,** 153
Ultraschall-Abbau, Melville u. Murray. **R. 123,** 168
Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten, Altenburg. **O. 122,** 35
— und Molekülstruktur, Altenburg. **R. 123,** 56
Ultraschallwellen, Natta und Baccareda. **R. 123,** 64

Verformbarkeit, Sprödigkeit, Weyl. **R. 122,** 59
Vinidur und Oppanol, Handbuch, Krannich. **B. 123,** 152
Vinylchlorid, O'Hara und Prutton. **R. 123,** 165
Vinylester, Kainer. **P. B. 123,** 40
Vinylidenchlorid I. u. II., Burnett und Melville. **R. 123,** 166
Vinylchloridkunststoffe, Kainer. **R. 123,** 170
Viskoselösungen, Koagulation, Tomberg, **W. K. 123,** 39
Viskosität, Simha. **R. 122,** 122
Viskositätsmessungen, absolute, Umstätter. **R. 122,** 63

Wärmeleitzahlen oxydkeramischer Werkstoffe, Jaeger, Koehler u. a. **R. 122,** 60
Waschfähigkeit, Harris und Brown. **R. 123,** 170
Waschwirkung und Adsorption, McLaren. **R. 123,** 169
Wasserdurchlässigkeit, pflanzl. Organe, Härtel. **R. 123,** 171
Wasserstoffbrückenbindung, chromatograph., Hoyer. **O. 122,** 142
— u. elektrogr. Isomerentrennung, Hoyer. **W. K. 122,** 164
Wolle, Verfilzung I., Alexander, Carter u. a. **R. 122,** 126
Wollfasern, Alexander. **O. 122,** 8
Würzefiltration, Glaeske. **R. 122,** 58
Wurzelhaare, Feinbau, Frey-Wyssling u. Mühlthaler. **R. 122,** 188

Xanthate, Stolze. **R. 123,** 177

Zellkern, I., Milovidov. **B. 123,** 153
Zellphysiologische Beobachtungen, Biebl. **R. 122,** 187
Zellsaft, Drawert. **R. 122,** 188
Zellteilungsverhütung, Heilbrunn und Wilson. **R. 123,** 172
Zellulose, Ionisationskonstante, Calkin. **T. 122,** 172
— Molgewvertlg., Beall. **R. 122,** 124
— spezif. Vol., Stamm. **R. 122,** 124
— Wannenmodell., Sippel. **O. 122,** 20
Zellulosefasern, regenerierte —, Preston und Joshi. **O. 122,** 6
Zellulosegele I u. II, Hermans und Vermaas. **R. 123,** 62
Zellulosemolekül, Münster und Haas. **R. 122,** 124
Zement, Wecke und Kaminsky. **B. 122,** 181
Zentrifugieren, Waeser. **P. B. 123,** 140
Zundervorgänge, Hauffe. **R. 123,** 175
Zyclo-Kautschuk als Füllstoff, Boonstra und van Veersen. **R. 123,** 163

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Einbanddecken

für Kolloid-Zeitschrift

in Ganzleinen mit Prägung

für die Bände 122/123

(jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50 zuzügl. Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35

In der Nacht zum 19. Juli verschied im Alter von 66 Jahren an einer Lungenentzündung der Senior-Chef unserer Werke, Herr

Arthur Imhausen

Seit dem Jahre 1912 hat er dank seiner unermüdlichen Tätigkeit aus kleinsten Anfängen die Werke aufgebaut und ihnen in der Welt Geltung verschafft. Er war ein ungewöhnlicher Mensch, gleich fähig als Wissenschaftler wie als Unternehmer, mit der Festigkeit eines Charakters, der sich in den Erschütterungen unserer Zeit stets treu blieb. Wirtschaftsverbänden und wissenschaftlichen Gesellschaften hat er uneigennützig sein Wissen gegeben, wofür er viele Ehrungen erfuhr.

Dem Unternehmen hat er seine Art eingeprägt, die über seinen Tod hinaus jedem Belegschaftsmitglied in der Pflichterfüllung Vorbild sein wird.

Das Werk, das seinen Namen trägt, lebt!

Witten, den 19. Juli 1951.

Geschäftsleitung, Betriebsrat und Belegschaft
der
MÄRKISCHEN SEIFEN-INDUSTRIE OHG.
MÄRKISCHEN SEIFEN-INDUSTRIE GMBH.
IMHAUSEN & CO. GMBH.

Soeben erschien:

Teilchengewichts-Bestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode

Ein Beitrag zur Frage der Solvatation gelöster organischer Substanzen

Von Doz. Dr. H. SPANDAU

Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

Monographie Nr. 63 zu „Angewandte Chemie" und „Chemie - Ingenieur - Technik"

1951. 8°, 86 Seiten mit 14 Abbildungen und 33 Tabellen, kart. DM 12,20

Der Verfasser beweist in seiner Arbeit, daß die Dialysenmethode zur Teilchengewichtsbestimmung gelöster organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln grundsätzlich geeignet ist. Wesentliche Erkenntnisse über Assoziations- und Solvatationsverhältnisse wurden gewonnen durch Dialyse- und Diffusionsversuche zur Untersuchung des molekularen Verteilungszustandes organischer Nichtelektrolyte in polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

Med. Inst. Strech

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Prof. Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Der Verfasser, der jahrelang auf dem Gebiet der organischen Fluorverbindungen gearbeitet hat gibt in diesem Buch einen Überblick über den heutigen Stand der Chemie und besonders der industriellen Chemie der organischen Fluorverbindungen, die unter den Halogenverbindungen in vielerlei Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen. Die Kapitel über Herstellung und Verwendung der organischen Fluorverbindungen, deren Darstellung an erschwerende und ungewöhnliche präparative und apparative Hilfsmittel gebunden ist, sowie ein umfangreiches Patent- und Literaturverzeichnis machen das Buch für den Praktiker und Forscher auf diesem Gebiet gleich wertvoll.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT